



Equations aux dérivés partielles elliptiques non linéaires. Applications à la modélisation des solides et aux condensats de Bose-Einstein.

Xavier Blanc

► To cite this version:

Xavier Blanc. Equations aux dérivés partielles elliptiques non linéaires. Applications à la modélisation des solides et aux condensats de Bose-Einstein.. Mathématiques [math]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. tel-00136839

HAL Id: tel-00136839

<https://theses.hal.science/tel-00136839>

Submitted on 15 Mar 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)

HABILITATION À DIRIGER LES RECHERCHES

Spécialité : Mathématiques appliquées

présentée par

Xavier BLANC

Sujet :

**Équations aux dérivées partielles elliptiques non linéaires :
applications à la modélisation des solides et aux condensats
de Bose-Einstein**

Soutenue le 1^{er} décembre 2005 devant le jury composé de MM. :

François Alouges
Yann Brenier
Pierre-Louis Lions
François Murat
Frank Pacard
Evariste Sanchez-Palencia

et après les rapports de MM. :

François Alouges
Andrea Braides
Stefan Müller

*À Karine,
à Aurore et Camille*

Remerciements

La première personne que je tiens à remercier ici est Claude Le Bris : il a été un directeur de thèse disponible et dynamique, ce dont j'ai amplement profité. Je suis très heureux que la collaboration ainsi initiée se poursuive encore aujourd'hui.

Je remercie aussi Pierre-Louis Lions, tant pour notre collaboration que pour avoir accepté d'être coordinateur de cette habilitation. J'adresse également de vifs remerciements à Yann Brenier, François Murat, Frank Pacard et Evariste Sanchez-Palencia, pour avoir accepté de faire partie du jury.

Une mention particulière revient à François Alouges, Andrea Braides et Stefan Müller, qui ont accepté la charge de rapporteurs.

Toute ma gratitude revient également à mes collaborateurs, tant pour la diversité des sujets abordés avec eux que pour leur dynamisme : Amandine Aftalion, Éric Cancès, Jean Dalibard, Francis Nier et Régis Monneau. Les travaux effectués avec eux ont toujours été source d'enrichissement et de plaisir.

J'ai eu la chance de participer à l'encadrement de stagiaires et de doctorants du CERMICS, pendant ma thèse comme au cours des années qui ont suivi. Je suis particulièrement reconnaissant à Karine Beauchard, Adel Ben Haj Yedder et Frédéric Legoll pour ce travail intéressant et fructueux.

J'ai bénéficié à mon arrivée au laboratoire Jacques-Louis Lions d'un accueil chaleureux de la part de tous ses membres. Je souhaite les remercier ici.

Table des matières

Introduction	9
Liste de publications	13
1 Optimisation de géométrie et problème de cristallisation	17
1.1 Les modèles de type Thomas-Fermi	17
1.1.1 Le cas moléculaire	17
1.1.2 Problème de limite thermodynamique	19
1.2 Le modèle TFW pour des polymères et films minces	20
1.2.1 Le cas des polymères	20
1.2.2 Le cas des films minces	21
1.3 Optimisation de géométrie pour des cristaux périodiques	22
1.4 Problème de cristallisation en dimension 1	24
1.5 Problème de cristallisation en dimension 2	25
2 Modèles de structure électronique dans les solides	29
2.1 Problèmes de limite thermodynamique	29
2.1.1 Le cas déterministe (non périodique)	29
2.1.2 Le cas stochastique	32
2.1.3 Énergies de surfaces	37
2.2 Modèles de fonctionnelle de la densité “orbital free”	37
3 Lien entre modèles microscopiques et élasticité non linéaire	41
3.1 Le cas déterministe	41
3.1.1 Énergies à deux corps	41
3.1.2 Modèles de type Thomas-Fermi	44
3.2 Le cas stochastique	45
3.3 Énergies d’interfaces	45
3.4 Modèles multi-échelles	48
4 Condensats de Bose-Einstein	53
4.1 Modélisation	53
4.2 Écoulement autour d’un obstacle	54
4.3 Condensats en rotation	56

5 Perspectives	61
5.1 Problèmes de limite thermodynamique	61
5.2 Modélisation en mécanique discrète	62
5.3 Problème de cristallisation en dimension 2	63
5.4 Condensats de Bose-Einstein	63
5.4.1 Écoulement autour d'un obstacle	63
5.4.2 Condensats en rotation	64
Bibliographie	65

Introduction

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur des problèmes d'équations ou de systèmes d'équations aux dérivées partielles (EDPs) elliptiques non linéaires. Ils apparaissent comme des équations d'Euler-Lagrange de problèmes de minimisation sous contrainte avec perte de compacité à l'infini. Ces problèmes sont de plus tous liés à des modèles de physique : structure électronique des solides et (hyper)-élasticité non linéaire (chapitres 1, 2 et 3) d'une part, et condensats de Bose-Einstein (chapitre 4) d'autre part.

La base de travail des chapitres 1, 2 et 3 est le modèle de Thomas-Fermi-von Weizsäcker (TFW), ou certaines de ses extensions. Dans ce modèle, un système moléculaire est décrit par N noyaux, qui sont des particules classiques ponctuelles, et N électrons,^a qui sont des particules quantiques définies par leur densité collective $\rho(x) \geq 0$, avec $x \in \mathbb{R}^3$. L'énergie TFW, qui dépend de ρ et de la position des noyaux, est minimisée par rapport à ρ . Ce modèle est défini au départ pour un nombre fini de noyaux et d'électrons, et sa définition pour une infinité de particules est un problème non trivial. Ce problème, dit de limite thermodynamique, consiste à faire tendre conjointement le nombre de noyaux et d'électrons vers l'infini, en imposant une certaine géométrie (typiquement la périodicité) aux noyaux, et à obtenir la convergence de la densité d'électrons ρ , ainsi que de l'énergie moyenne du système. Ce problème a été résolu dans le cas périodique par Catto, Le Bris et Lions [23].

Le chapitre 1 aborde le problème de la justification de la périodicité supposée dans [23]. Dans la section 1.3, on considère l'énergie TFW d'un cristal comme une fonction du réseau périodique définissant la position des noyaux, et on étudie l'existence d'un minimiseur. Un préliminaire à ce travail, présenté dans la section 1.2, est l'étude des cas dégénérés de réseaux périodiques, à savoir le cas où les noyaux sont répartis périodiquement sur un plan d'une part, et celui où les noyaux sont répartis périodiquement sur une droite d'autre part.

Les sections 1.4 et 1.5 abordent le problème sans supposer la périodicité : on minimise l'énergie TFW par rapport à ρ et par rapport à la position des noyaux, à N fixé, et on démontre alors que quand N tend vers l'infini, la configuration minimisante devient périodique. Ce problème est traité théoriquement pour le cas 1D (section 1.4), puis une étude numérique est faite sur le cas 2D (section 1.5), indiquant que le résultat est aussi vrai dans ce cas.

Bien que la périodicité soit une bonne approximation pour les cristaux simples, il arrive

^aPour simplifier, et parce que nous ne nous intéressons dans la suite qu'à des systèmes neutres, nous supposons que le nombre d'électrons est égal au nombre de noyaux, bien que ce ne soit pas nécessaire pour écrire le modèle en question.

souvent (dans le cas des polycristaux, des solides amorphes ou de solides cristallins présentant des dislocations par exemple) que cette hypothèse ne soit pas valable. C’est pourquoi on étudie dans le chapitre 2 les problèmes de définition du modèle TFW, pour des solides dont les positions de noyaux ne sont pas périodiques. Un cas déterministe est présenté dans la section 2.1.1, où l’on construit le cadre fonctionnel nécessaire à la définition du modèle, puis on résout le problème de limite thermodynamique associé. La section 2.1.2 présente un cas où les positions des noyaux sont stochastiques. Là aussi, on commence par construire un cadre stochastique (stationnaire ergodique) nécessaire, puis on résout le problème de limite thermodynamique correspondant.

Outre ces problèmes de limite thermodynamique, qui font le lien entre un modèle moléculaire et le modèle de théorie des solides correspondant, on étudie dans la section 2.2 des modèles (dits “orbital-free”) plus élaborés utilisés dans certains codes de chimie, sans chercher à les justifier par limite thermodynamique. Cette étude montre que le problème variationnel est mal posé, et que le “minimum” calculé est un minimum local vraisemblablement dépendant de la discrétisation utilisée et du point de départ de l’algorithme de minimisation.

Le modèle TFW est un modèle microscopique. Il est cependant naturel, après l’avoir défini pour des solides (cristallins ou non), d’étudier le lien de ce modèle avec des modèles d’élasticité non linéaire. Ce problème est évoqué dans le chapitre 3, où on considère l’énergie d’un système atomique déformé par un difféomorphisme u , et on passe à la limite quand la distance inter-atomique tend vers 0. On obtient ainsi une énergie hyperélastique qui a la forme de celles utilisées en mécanique. La section 3.1 présente ce travail dans un cadre déterministe, la section 3.2 le même type de résultat dans le cas où les positions des noyaux sont stochastiques.

La section 3.3 présente une étude similaire, mais dans le cas d’un joint collé, c’est-à-dire d’une interface d’épaisseur nulle au niveau macroscopique (mais infinie au niveau microscopique). Ce cas est particulier car il doit autoriser un saut de la déformation à travers l’interface, ce qui lui impose une régularité moindre que précédemment.

Dans le même esprit, la section 3.4 présente l’analyse du couplage entre un modèle de mécanique des milieux continus et le modèle discret correspondant. L’idée est ici d’étudier la déformation d’un solide qui est régulière dans une partie du solide, mais présente des singularités. Là où la déformation est régulière, on utilise un modèle d’élasticité standard, et là où la déformation est singulière, on revient au modèle discret mettant en jeu les atomes et leurs interactions. Comme à notre connaissance aucune étude théorique n’existait sur ce type de théorie, nous avons étudié un cas très simple de dimension 1, et obtenu des résultats qui laissent penser que le modèle est “bon” dans le cas convexe (i.e si le potentiel d’interaction des atomes est convexe), mais beaucoup plus douteux dans le cas contraire.

Le chapitre 4 présente des travaux sur les condensats de Bose-Einstein. La première section porte sur l’écoulement d’un condensat autour d’un obstacle (physiquement, un laser). Nous établissons l’existence d’une solution sans vortex si la vitesse de translation de l’obstacle est suffisamment faible. Ce résultat avait déjà été établi pour un modèle de dimension 2, et nous l’avons étendu au cas plus réaliste de dimension 3, en étudiant en particulier la zone du bord du condensat où le modèle 2D n’est pas valable (contrairement

au cœur du condensat).

La section 4.3 concerne l'étude de condensats en rotation, et en particulier des vortex nucléés par cette rotation. Les résultats présentés portent sur la rotation rapide : si Ω est la vitesse de rotation, le système n'a de minimum d'énergie que si $\Omega < \Omega_{\max}$, où Ω_{\max} est un paramètre physique que nous normalisons par souci de simplicité : $\Omega_{\max} = 1$. La rotation rapide correspond à la limite $\Omega \rightarrow 1$. Dans ce régime, la fonction d'onde peut être approximée avec une bonne précision par une fonction analytique multipliée par une gaussienne. Les vortex sont alors les zéros de cette fonction. Nous établissons une borne supérieure de l'énergie en utilisant une fonction test dont les zéros forment un réseau distordu sur les bords du condensat. Ceci est en accord avec les observations expérimentales et numériques.

Liste de publications

Articles publiés ou à paraître dans des revues à comité de lecture

- *[P1] X. Blanc, C. Le Bris, *Thomas-Fermi type theories for polymers and thin films*, Adv. Diff. Equ. 5 (7-9), pp 977-1032, 2000.
- *[P2] X. Blanc, *Geometry optimization for crystals in Thomas-Fermi type theories of solids*, Comm. PDE, 26 (3-4), pp 207-252, 2001.
- *[P3] X. Blanc, C. Le Bris, *Periodicity of the infinite volume of a one-dimensional quantum model*, Nonlinear Analysis T.M.A. 48 (6), pp 791-803, 2002
- *[P4] X. Blanc, C. Le Bris, P.-L. Lions, *Fonctions de \mathbb{R}^3 à potentiel newtonien borné*, C. R. Acad. Sci. Paris, Série I, 334, pp 15-21, 2002.
- *[P5] X. Blanc, C. Le Bris, P.-L. Lions, *From molecular models to continuum mechanics*, Arch. Rat. Mech. Anal. 164 (4), pp 341-381, 2002.
- *[P6] X. Blanc, R. Monneau, *Screening of an applied electric field inside a metallic layer described with Thomas-Fermi-von Weizsäcker model*, Adv. Diff. Equ. 7 (7), pp 847-876, 2002.
- *[P7] X. Blanc, C. Le Bris, P.-L. Lions, *Definition of the ground state energy of systems composed of infinitely many particles*, Comm. PDE, 28 (1-2), pp 439-475, 2003.
- [P8] X. Blanc, *Lower bound for the interatomic distance in Lennard-Jones clusters*, Comp. Opt. Appl., 29 (1), pp 5-12, 2004.
- [P9] A. Aftalion, X. Blanc, *Existence of vortex free solutions in the Painlevé boundary layer of a Bose Einstein condensate*, J. Math. Pures Appl. 83 (6), pp 765-801 2004.
- [P10] X. Blanc, C. Le Bris, *Définitions d'énergies d'interfaces macroscopiques à partir de modèles moléculaires*, C. R. Acad. Sci. Paris, Série I, 340, pp 535-540, 2005.
- [P11] A. Aftalion, X. Blanc, J. Dalibard, *Vortex patterns in a fast rotating Bose-Einstein condensate*, Phys. Rev. A 71, 023611, 2005.
- [P12] X. Blanc, E. Cancès, *Nonlinear instability of density-independent orbital-free kinetic energy functionals*, J. Chem. Phys. 122, p 214106, 2005.

*Les références précédées d'une astérisque concernent des travaux contenus dans ma thèse [P27]

- [P13] X. Blanc, C. Le Bris, F. Legoll, *Analysis of a prototypical multiscale method coupling atomistic and continuum mechanics : the convex case*, à paraître dans Act. Math. Sin.
- [P14] X. Blanc, C. Le Bris, F. Legoll, *Analysis of a prototypical multiscale method coupling atomistic and continuum mechanics*, à paraître dans Math. Mod. Num. Anal. (M2AN), 2005.
- [P15] X. Blanc, C. Le Bris, P.-L. Lions, *Limite continue pour des modèles de réseaux aléatoires d'atomes*, à paraître dans C. R. Acad. Sci. Paris, Série I.
- [P16] X. Blanc, C. Le Bris, P.-L. Lions, *Atomistic to Continuum limits for computational materials science*, à paraître dans Math. Mod. Num. Anal. (M2AN), 2006.

Articles soumis

- [P17] A. Aftalion, X. Blanc, *Vortex lattices in rotating Bose-Einstein condensates*.
- [P18] X. Blanc, C. Le Bris, P.-L. Lions, *On the energy of some microscopic stochastic lattices*.
- [P19] X. Blanc, *Unique solvability of a system of nonlinear elliptic PDEs arising in solid state physics*.
- [P20] A. Aftalion, X. Blanc, F. Nier, *Vortex distribution in the lowest Landau level*, [http ://arxiv.org/abs/cond-mat/0508521](http://arxiv.org/abs/cond-mat/0508521).

Rapports de recherche

- [P21] A. Ben Haj Yedder, X. Blanc, C. Le Bris, *A numerical investigation of the 2-dimensional crystal problem*, rapport de recherche n° R03003 du laboratoire J.-L. Lions, université de Paris 6, 2003.
- [P22] X. Blanc, E. Cancès, *Nonlinear instability of density-independent orbital-free kinetic energy functionals*, rapport de recherche n° R05014 du laboratoire J.-L. Lions, université de Paris 6, 2005.^b

Notes aux compte-rendus de l'Académie des Sciences^c

- *[P23] X. Blanc, C. Le Bris, *Optimisation de géométrie dans le cadre des théories de type Thomas-Fermi pour les cristaux périodiques*, C. R. Acad. Sci. Paris, Série I, 329, pp 551-556, 1999.
- *[P24] X. Blanc, C. Le Bris, P.-L. Lions, *Convergence de modèles moléculaires vers des modèles de mécanique des milieux continus*, C. R. Acad. Sci. Paris, Série I, 332, pp 949-956, 2001.

^aLes références précédées d'une astérisque concernent des travaux contenus dans ma thèse [P27]

^bArticle paru sous forme abrégée dans [P12]

^cIl s'agit de Notes qui annoncent un travail publié ailleurs. Les Notes [P4, P10, P15] sont des articles autonomes

Chapitres de livres

- *[P25] X. Blanc, *A Mathematical insight into ab initio simulation of the solid phase*, dans "Mathematical methods and models for ab initio quantum chemistry", Lecture Notes in Chemistry 74, pp 133-158, M. Defranceschi et C. Le Bris (Ed.), Springer, 2000.
- *[P26] X. Blanc, C. Le Bris *Crystalline order in one dimensional Thomas-Fermi type models*, Mathematical Results in Quantum Mechanics, P. Exner, B. Grébert et R. Weder (Ed.), Contemporary Mathematics, 307, pp 21-26, American Mathematical Society, 2002.

Thèse

- [P27] X. Blanc, *Problèmes mathématiques liés à la modélisation des solides à différentes échelles*, Thèse de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Décembre 2001.

Travaux en préparation

- [P28] A. Aftalion, X. Blanc, F. Nier, *Lowest Landau Level functional for Bose-Einstein condensates and Bargmann transform*.

*Les références précédées d'une astérisque concernent des travaux contenus dans ma thèse [P27]

Chapitre 1

Optimisation de géométrie et problème de cristallisation

Ce chapitre présente l'étude d'un problème d'optimisation de géométrie pour des cristaux périodiques décrits par un modèle de type Thomas-Fermi. Après avoir introduit les modèles en question, nous donnons des résultats préliminaires (section 1.2) sur ces mêmes modèles, c'est-à-dire l'étude de la limite thermodynamique pour des films minces ou des polymères (i.e des structures périodiques de dimension 2 ou 1 respectivement). Le résultat d'optimisation de géométrie est présenté dans la section 1.3. Un prolongement naturel de cette question, qui correspond à se demander si l'état fondamental d'une molécule de N atomes identiques devient périodique dans la limite $N \rightarrow \infty$, est étudié dans les sections 1.4 et 1.5, en dimension 1 et 2 respectivement.

1.1 Les modèles de type Thomas-Fermi

1.1.1 Le cas moléculaire

Nous présentons dans cette section des modèles de chimie quantique très simples, dits de Thomas-Fermi. Même si ces modèles ne sont pas assez précis pour donner des résultats quantitatifs raisonnables, ils ont tout de même un comportement qualitatif acceptable (voir par exemple [20, 25, 31, 34, 71, 81, 83]). D'autre part, la plupart des modèles de DFT (*density functional theory*) utilise comme point de départ le modèle de Thomas-Fermi [48, 52].

Dans ces modèles, une molécule est décrite par des noyaux ponctuels de positions $\{X_i\}_{1 \leq i \leq M}$ (où $X_i \in \mathbb{R}^3$) et de charges $\{Z_i\}_{1 \leq i \leq M}$, et N électrons de densité totale $\rho \in L^1(\mathbb{R}^3)$. Cette densité est positive et normalisée :

$$\rho \geq 0, \quad \text{et} \quad \int_{\mathbb{R}^3} \rho(x) dx = N.$$

L'énergie Thomas-Fermi (TF) ou Thomas-Fermi-von Weizsäcker (TFW) d'une telle molé-

cul est donnée respectivement par

$$\begin{aligned} E^{\text{TF}}(\rho, \{X_i\}) &= \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3} - \sum_{i=1}^M \int_{\mathbb{R}^3} \frac{Z_i \rho(x)}{|x - X_i|} dx + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x) \rho(y)}{|x - y|} dx dy \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|X_i - X_j|}, \end{aligned} \quad (1.1)$$

et

$$\begin{aligned} E^{\text{TFW}}(\rho, \{X_i\}) &= \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3} + \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \sqrt{\rho}|^2 - \sum_{i=1}^M \int_{\mathbb{R}^3} \frac{Z_i \rho(x)}{|x - X_i|} dx \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x) \rho(y)}{|x - y|} dx dy + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|X_i - X_j|}, \end{aligned} \quad (1.2)$$

Dans les deux cas, on note $E^{\text{TF(W)}}(\{X_i\})$ l'énergie minimale par rapport à ρ , i.e l'énergie de la solution du problème électronique :

$$E^{\text{TF}}(\{X_i\}) = \inf \left\{ E^{\text{TF}}(\rho, \{X_i\}), \rho \geq 0, \rho \in L^1 \cap L^{5/3}(\mathbb{R}^3), \int_{\mathbb{R}^3} \rho = N \right\}, \quad (1.3)$$

$$E^{\text{TFW}}(\{X_i\}) = \inf \left\{ E^{\text{TFW}}(\rho, \{X_i\}), \rho \geq 0, \sqrt{\rho} \in H^1(\mathbb{R}^3), \int_{\mathbb{R}^3} \rho = N \right\}. \quad (1.4)$$

Enfin, nous noterons $I_M^{\text{TF(W)}}$ les problèmes d'optimisation de géométrie correspondants :

$$I_M^{\text{TF}} = \inf \left\{ E^{\text{TF}}(\{X_i\}), X_i \in \mathbb{R}^3 \right\}, \quad (1.5)$$

$$I_M^{\text{TFW}} = \inf \left\{ E^{\text{TFW}}(\{X_i\}), X_i \in \mathbb{R}^3 \right\}, \quad (1.6)$$

Rappelons que les problèmes électroniques sont bien posés si $Z = \sum Z_i$ (charge totale des noyaux) et N (charge totale des électrons) vérifient une certaine relation (voir [59] dans le cas TF et [9] dans le cas TFW pour plus de détails). C'est en particulier vrai dans le cas neutre $N = Z$ qui va nous intéresser ici.

Les équations d'Euler-Lagrange des problèmes électroniques TF et TFW s'écrivent :

$$-\Delta \phi + 4\pi \left(\frac{3}{5}(\phi - \theta)^+ \right)^{3/2} = 4\pi \sum_{j=1}^M Z_j \delta_{X_j}$$

dans le cas TF, où $\rho = \left(\frac{3}{5}(\phi - \theta)^+ \right)^{3/2}$, θ est le multiplicateur associé à la contrainte de masse, et la partie positive traduit la contrainte $\rho \geq 0$. Dans le cas TFW, posant $u = \sqrt{\rho}$, nous avons

$$-\Delta u + \frac{5}{3} u^{7/3} - \left(\sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|x - X_j|} - u^2 * \frac{1}{|x|} + \theta \right) u = 0,$$

où θ est le multiplicateur associé à la contrainte de masse. Cette équation peut également se réécrire comme

$$\begin{cases} -\Delta u + \frac{5}{3}u^{7/3} - \phi u = 0, \\ -\Delta \phi = 4\pi \left(\sum_{j=1}^M Z_j \delta_{X_j} - u^2 \right). \end{cases}$$

La fonction ϕ est en général appelée le *potentiel électrostatique effectif* du système.

1.1.2 Problème de limite thermodynamique

Les propriétés rappelées ci-dessus concernent des modèles *moléculaires*. Nous allons maintenant voir comment de tels modèles peuvent être généralisés au cas de solides cristallins. Pour toute la suite nous ne considérerons que des systèmes *neutres*.

Nous supposons que le solide considéré est un cristal parfait, c'est-à-dire que les noyaux atomiques sont répartis sur un réseau périodique ℓ (nous verrons plus loin que cette hypothèse n'est en fait pas nécessaire). Une méthode pour déduire du modèle moléculaire le modèle des solides correspondant est de considérer un nombre *fini* N d'atomes, dont les noyaux sont répartis sur un sous-ensemble Λ du réseau ℓ , de résoudre le problème électronique (neutre) correspondant, puis de passer à la limite $N \rightarrow +\infty$, avec la contrainte que Λ remplit (en un certain sens) le réseau ℓ .

Pour simplifier, nous supposons que tous les atomes sont identiques, bien qu'il soit possible de généraliser au cas de plusieurs types d'atomes ; également par souci de clarté, nous supposons que leur charge est égale à $+1$, la généralisation étant là aussi facile. En termes mathématiques, ceci se traduit comme suit : soit une suite d'ensembles $\Lambda_n \subset \ell$ telle que $\bigcup_{n \in \mathbb{N}} \Lambda_n = \ell$. Considérons la densité électronique correspondante ρ_{Λ_n} , solution de (1.3)

dans le cas TF, de (1.4) dans le cas TFW, avec $N = \#\Lambda_n$ égal au cardinal de Λ_n (cas neutre). La question est alors :

- (i) l'énergie par particule $\frac{E^{\text{TF(W)}}(\Lambda_n)}{\#\Lambda_n}$ a-t-elle une limite $E^{\text{TF(W)}}(\ell)$ quand $\Lambda_n \rightarrow \ell$ (autrement dit quand $N \rightarrow \infty$) ?
- (ii) la densité ρ_{Λ_n} converge-t-elle également vers un certain ρ_ℓ ?
- (iii) la densité ρ_ℓ est-elle ℓ -périodique, et peut-elle être caractérisée comme solution d'un problème variationnel ℓ -périodique du même type que le modèle moléculaire d'origine, en lien avec $E^{\text{TF(W)}}(\ell)$?

Ces questions ont été étudiées dans [59] pour le cas TF, et dans [22, 23] pour le cas TFW. Dans les deux cas, sous réserve d'hypothèses techniques naturelles sur la convergence de Λ vers ℓ (revenant à supposer essentiellement que le "bord" de Λ est négligeable devant sa partie intérieure), nous avons :

Théorème 1 (Limite thermodynamique TF et TFW, [59, 23]) *Les questions (i)-(ii)-(iii) ci-dessus admettent des réponses positives dans le cadre TF et dans le cadre TFW. De plus, l'énergie $E^{\text{TF(W)}}(\ell)$ admet la forme suivante :*

$$E^{\text{TF(W)}}(\ell) = \inf \left\{ E^{\text{TF(W)}}(\rho, \ell), \quad \rho \in \mathcal{H}_\ell^{\text{TF(W)}}, \quad \rho \geq 0, \quad \int_{Q(\ell)} \rho = 1 \right\}, \quad (1.7)$$

avec $\mathcal{H}_\ell^{\text{TF}} = L^{5/3}(Q(\ell))$, $\mathcal{H}_\ell^{\text{TFW}} = H_{\text{per}}^1(Q(\ell))$ (ensemble des fonctions de $H_{\text{loc}}^1(\mathbb{R}^3)$ ℓ -périodiques), $Q(\ell)$ étant une cellule unité du réseau ℓ . L'énergie $E^{\text{TF(W)}}(\cdot, \ell)$ s'écrit :

$$\begin{aligned} E^{\text{TF(W)}}(\rho, \ell) &= \int_{Q(\ell)} \rho^{5/3} \left(+ \int_{Q(\ell)} |\nabla \sqrt{\rho}|^2 \right) - \int_{Q(\ell)} G_\ell \rho \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{Q(\ell)} \int_{Q(\ell)} \rho(x) G_\ell(x-y) \rho(y) dx dy, \end{aligned} \quad (1.8)$$

le potentiel d'interaction G_ℓ étant une version ℓ -périodique du potentiel Coulombien $\frac{1}{|x|}$, à savoir la solution de

$$\begin{cases} -\Delta G_\ell = 4\pi \left[\left(\sum_{k \in \ell} \delta_k \right) - \frac{1}{|Q(\ell)|} \right], \\ \lim_{x \rightarrow 0} \left(G_\ell(x) - \frac{1}{|x|} \right) = 0. \end{cases} \quad (1.9)$$

Il est à noter que dans le cas TFW, ce résultat consiste essentiellement à passer à la limite dans l'équation d'Euler-Lagrange du problème électronique et à démontrer l'unicité de la solution de l'équation limite à savoir ($u = \sqrt{\rho}$) :

$$\begin{cases} -\Delta u + \frac{5}{3} u^{7/3} - u\phi = 0, \\ -\Delta \phi = 4\pi \left(\sum_{j \in \ell} \delta_j - u^2 \right), \\ u \geq 0. \end{cases} \quad (1.10)$$

1.2 Le modèle TFW pour des polymères et films minces

Avant de s'intéresser dans la section 1.3 au problème de minimiser l'énergie (1.7) par rapport au réseau ℓ , nous avons étudié avec C. Le Bris [P1] le cas dégénéré où le réseau n'est périodique que dans une direction (cas des “polymères”, section 1.2.1 ci-dessous) d'une part, et celui où le réseau n'est périodique que dans deux directions (cas des “films minces”, section 1.2.2 ci-dessous). Ces résultats sont des préliminaires à l'étude du problème d'optimisation de géométrie périodique.

1.2.1 Le cas des polymères

En collaboration avec C. Le Bris, nous avons démontré dans [P1] le résultat suivant :

Théorème 2 (Limite thermodynamique : polymères, X. B., C. Le Bris [P1])

Pour tout réseau périodique $\ell = a\mathbb{Z}$ de dimension 1, avec $a \in \mathbb{R}^3 \setminus \{0\}$, les questions (i), (ii), (iii) ci-dessus admettent des réponses positives, et la densité limite ρ_ℓ est solution du problème :

$$\begin{aligned} E^{\text{TFW}}(\ell) = \inf \Big\{ & E^{\text{TFW}}(\rho, \ell), \quad \rho \geq 0, \quad \sqrt{\rho} \in H_{\text{per}}^1(Q(\ell)), \\ & \log(2 + |x|)\rho \in L^1(Q(\ell)), \quad \int_{Q(\ell)} \rho = 1 \Big\}, \end{aligned} \quad (1.11)$$

$$E^{\text{TFW}}(\rho, \ell) = \int_{Q(\ell)} |\nabla \sqrt{\rho}|^2 + \int_{Q(\ell)} \rho^{5/3} - \int_{Q(\ell)} \rho G_\ell + \frac{1}{2} \int_{Q(\ell)} \int_{Q(\ell)} \rho(x) G_\ell(x-y) \rho(y) dx dy,$$

$$Q(\ell) = \left\{ ta + x, \quad -\frac{1}{2} \leq t < \frac{1}{2}, \quad x \in \{a\}^\perp \right\}.$$

G_ℓ est ici le potentiel d'interaction coulombienne associé au réseau ℓ , i.e l'unique solution de :

$$\begin{cases} -\Delta G_\ell = \sum_{k \in \mathbb{Z}} \delta_{ka}, \\ \lim_{x \rightarrow 0} \left(G_\ell(x) - \frac{1}{|x|} \right) = 0, \\ G_\ell(x) \sim -\frac{2}{|a|} \log |x'| \quad \text{quand } |x'| \rightarrow \infty, \end{cases} \quad (1.12)$$

où $x' = x \wedge \frac{a}{|a|}$.

Remarquons que la preuve du théorème 2 utilise le résultat suivant, également démontré dans [P1] :

Théorème 3 (X. B., C. Le Bris, [P1]) Soit μ une mesure positive sur \mathbb{R}^3 , périodique en la troisième variable x_3 , de période 1, et telle que :

- (a) $\text{Supp } \mu$ est compact en (x_1, x_2) ,
- (b) $0 < \mu(\{|x_3| < \frac{1}{2}\}) < \infty$.

Alors le système

$$\begin{cases} -\Delta u + \frac{5}{3} u^{7/3} - u\phi = 0, \\ -\Delta \phi = 4\pi(\mu - u^2), \\ u \geq 0 \end{cases} \quad (1.13)$$

admet une unique solution $(u, \phi) \in (L_{\text{unif}}^2 \cap L_{\text{loc}}^{7/3})(\mathbb{R}^3) \times L_{\text{unif}}^1(\mathbb{R}^3)$. De plus, cette solution est x_3 -périodique de période 1, et vérifie :

$$u \in L^\infty(\mathbb{R}^3), \quad \phi \in L_{\text{unif}}^p(\mathbb{R}^3), \quad \forall p < 3.$$

(On rappelle que $L_{\text{unif}}^p(\Omega) = \{f \in L_{\text{loc}}^p(\Omega), \quad \sup_{x \in \Omega} \|f\|_{L^p(\Omega \cap B_1(x))} < \infty\}$.)

En effet, ce système d'EDP est à la fois l'équation d'Euler-Lagrange du problème (1.11) et la limite des équations vérifiées par le couple $(u_\Lambda, \phi_\Lambda)$ solution du problème fini. Des bornes naturelles sur $(u_\Lambda, \phi_\Lambda)$ permettent d'obtenir la compacité de cette suite, puis de passer à la limite dans l'équation d'Euler-Lagrange dont elle est solution. Par unicité, on en déduit la convergence de toute la suite, et le fait que la limite est solution du problème convexe (1.11).

1.2.2 Le cas des films minces

Toujours dans [P1], nous avons démontré le résultat suivant, équivalent du théorème 2 dans le cas des films minces :

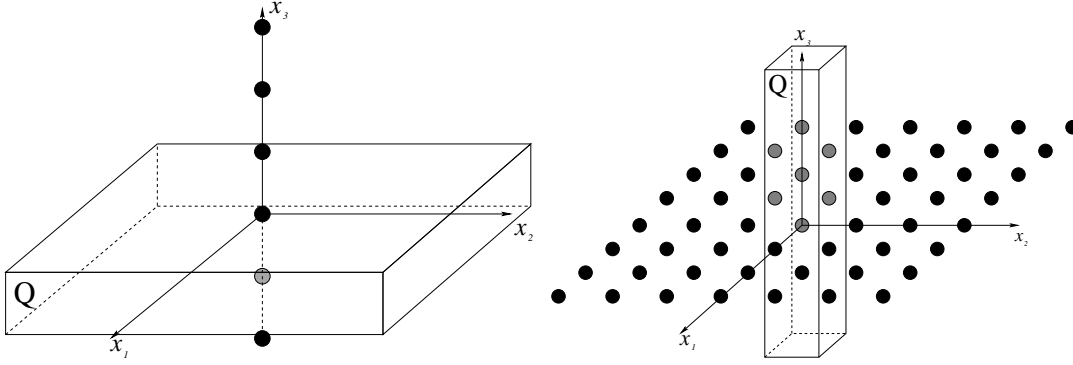


FIG. 1.1 – L'ensemble Λ et la cellule unité $Q = Q(\ell)$ dans le cas des polymères (à gauche) et des films minces (à droite).

Théorème 4 (Limite thermodynamique : films minces, X. B., C. Le Bris [P1])

Pour tout réseau périodique $\ell = a\mathbb{Z} + b\mathbb{Z}$ de dimension 2, les questions (i), (ii), (iii) ci-dessus admettent une réponse positive, et la densité limite ρ_ℓ est solution du problème :

$$\inf \left\{ E^{\text{TFW}}(\rho, \ell), \quad \rho \geq 0, \quad \sqrt{\rho} \in H_{\text{per}}^1(Q(\ell)), \quad |x|\rho \in L^1(Q(\ell)) \right\}, \quad (1.14)$$

$$E^{\text{TFW}}(\rho, \ell) = \int_{Q(\ell)} |\nabla \sqrt{\rho}|^2 + \int_{Q(\ell)} \rho^{5/3} - \int_{Q(\ell)} \rho G_\ell + \frac{1}{2} \int_{Q(\ell)} \int_{Q(\ell)} \rho(x) G_\ell(x-y) \rho(y) dx dy,$$

$$Q(\ell) = \left\{ ta + sb + x, \quad t, s \in \left[-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \quad x \in \{a, b\}^\perp \right\},$$

le potentiel G_ℓ étant l'unique solution de :

$$\begin{cases} -\Delta G_\ell = \sum_{k,j \in \mathbb{Z}} \delta_{ka+jb}, \\ \lim_{x \rightarrow 0} \left(G_\ell(x) - \frac{1}{|x|} \right) = 0, \\ G_\ell(x) \sim -\frac{2\pi}{|a \wedge b|} |x''| \quad \text{quand } |x''| \rightarrow \infty, \end{cases} \quad (1.15)$$

où x'' est défini par : $x'' = x \cdot \frac{a \wedge b}{|a \wedge b|}$.

1.3 Optimisation de géométrie pour des cristaux périodiques

J'ai étudié dans [P2] (annoncé dans [P23]) le problème de minimiser l'énergie (1.7) par rapport au réseau ℓ :

Théorème 5 (Optimisation de géométrie périodique, X. B. [P2]) Notons $I^{\text{TF(W)}}$ le problème de minimisation suivant :

$$I_{\text{per}}^{\text{TF(W)}} = \inf \left\{ E^{\text{TF(W)}}(\ell), \quad \ell \in \mathcal{L}_3(\mathbb{R}^3) \right\}, \quad (1.16)$$

où $E^{\text{TF(W)}}(\ell)$ est définie par (1.7), et $\mathcal{L}_3(\mathbb{R}^3)$ est l'ensemble des réseaux de \mathbb{R}^3 . Dans le cas TFW, ce problème a au moins une solution. Dans le cas TF, ce problème n'a pas de solution, et le minimum n'est atteint que lorsque tous les noyaux se sont infiniment éloignés les uns des autres.

Remarquons que ce résultat est similaire au cas moléculaire : on peut l'interpréter comme un résultat de “binding” (dans le cas TFW) ou de “no-binding” (dans le cas TF) des cristaux : les cristaux périodiques sont stables pour le modèle TFW, instables pour le modèle TF.

La démonstration de ce résultat pour le cas TFW repose sur l'étude des suites minimisantes du problème (1.16). Nous montrons dans [P2] qu'elles sont bornées, donc compactes, car la variété des réseaux périodiques de \mathbb{R}^3 est de dimension finie. Supposons par exemple que l'on se restreigne au cas de réseaux rectangulaires (la généralisation aux réseaux quelconques n'étant en fait qu'un problème technique), c'est-à-dire aux réseaux du type $\ell = R_1\mathbb{Z}e_1 + R_2\mathbb{Z}e_2 + R_3\mathbb{Z}e_3$, où (e_1, e_2, e_3) est la base canonique de \mathbb{R}^3 . On peut de plus supposer sans perte de généralité que $0 < R_1 \leq R_2 \leq R_3$. Une suite minimisante de cette forme peut alors avoir essentiellement quatre comportements :

- (a) $R_1 \rightarrow +\infty$;
- (b) $R_2 \rightarrow +\infty$ et R_1 converge (à extraction près) ;
- (c) $R_3 \rightarrow +\infty$ et R_1 et R_2 convergent (à extraction près) ;
- (d) ℓ est compacte.

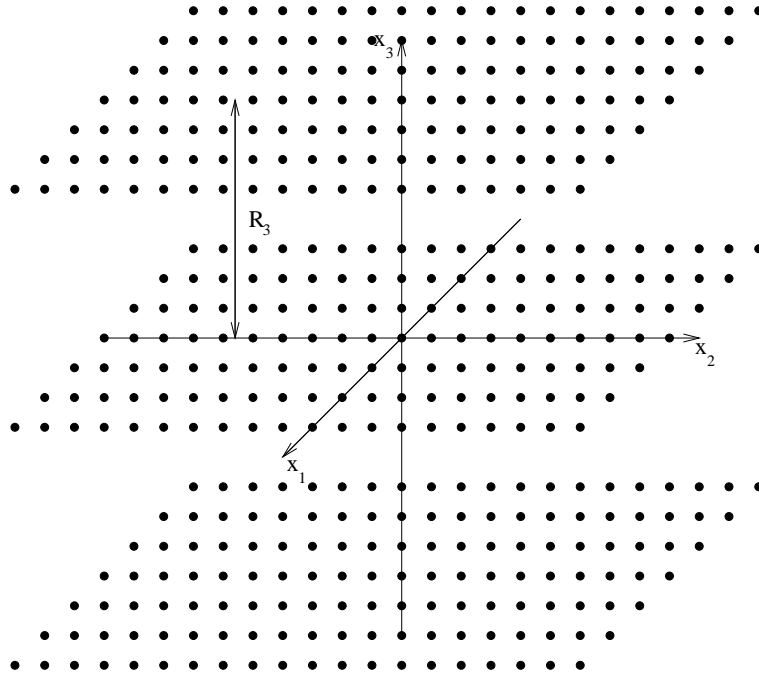


FIG. 1.2 – Le comportement (c) ($R_3 \rightarrow \infty$) décrit ci-dessus.

Pour montrer que les trois premiers cas ne peuvent se produire, nous étudions la limite de l'énergie dans chacun des cas, et montrons que la convergence a lieu par valeurs inférieures. Par exemple dans le premier cas, on comprend aisément que l'énergie converge vers l'énergie atomique TFW, c'est-à-dire (1.6) avec $M = 1$, $X_1 = 0$, $N = Z_1 = 1$. Une étude très fine de la solution de ce problème, et en particulier de sa décroissance à l'infini (basée sur celle effectuée dans [24]), permet alors de conclure que la limite a lieu par valeurs inférieures, ce qui exclut ce premier cas. Pour exclure de la même façon les autres cas, nous sommes donc amenés à étudier les problèmes limites correspondants, que nous appelons modèle de polymères dans le cas (b) puisque les atomes sont répartis périodiquement sur une droite, et modèle de film mince dans le cas (c) puisque les atomes sont répartis périodiquement dans un plan.

1.4 Problème de cristallisation en dimension 1

Dans ce qui précède, nous avons posé la périodicité comme une donnée exogène de notre problème. Ceci peut être justifié par exemple par une observation expérimentale. Cependant, la question se pose également de savoir si cette périodicité est inscrite d'une façon ou d'une autre dans le modèle que nous étudions. Autrement dit, considérant la solution du problème d'optimisation de géométrie pour N atomes identiques, les positions des noyaux tendent-elles à remplir un réseau périodique quand N tend vers l'infini ?

Physiquement, cela correspond à se demander pourquoi la matière est cristalline à température nulle^a. Ce problème est identifié par les anglophones par le terme “crystal problem”. Pour des modèles très simples comme des interactions à deux corps, ce problème est résolu en dimension 1 [41, 66, 67, 72, 74, 93]. Le cas de la dimension 2 a été résolu dans un cas très particulier dans [73], puis pour une classe plus large de potentiels dans [90].

En collaboration avec C. Le Bris, nous avons donc commencé par poser ce problème pour le modèle TFW en dimension 1. Le résultat suivant est démontré dans [P3] (voir également [P26] pour une extension simple) :

Théorème 6 (“Crystal problem” en dimension 1, X. B., C. Le Bris, [P3]) *Soit $(\rho_N, \{X_i^N\}_{1 \leq i \leq N})$ une solution du problème I_N^{TFW} d'optimisation de géométrie TFW (1.6) en dimension 1, avec $Z_i = 1$ et $M = N$. Alors nous avons :*

- la suite $\frac{I_N^{\text{TFW}}}{N}$ converge vers la valeur du problème d'optimisation de géométrie périodique $I_{\text{per}}^{\text{TFW}}$ défini par (1.16) ;
- il existe une suite i_N d'indices telle que
 - (a) $\lim_{N \rightarrow +\infty} i_N = \lim_{N \rightarrow +\infty} (N - i_N) = +\infty$;
 - (b) Il existe un réseau $\ell = R\mathbb{Z}$ solution du problème d'optimisation de géométrie périodique (1.16) tel que, notant ρ_ℓ la densité électronique associée, on ait :

$$\forall j \in \mathbb{Z}, \quad \lim_{N \rightarrow +\infty} X_{i_N+j}^N - X_{i_N}^N = jR,$$

^aRappelons que dans tous les modèles évoqués ici la température est nulle, puisqu'on s'intéresse à des minima d'énergie.

$$\forall K \text{ compact, } \lim_{N \rightarrow +\infty} \|\rho_N(\cdot - X_{i_N}^N) - \rho_\ell(\cdot - X_{i_N}^N)\|_{L^\infty(K)} = 0.$$

Notons que pour ce modèle mono-dimensionnel, il est nécessaire dans l'expression de l'énergie de remplacer le Coulombien de dimension 3 $\frac{1}{|x|}$ par celui de dimension 1, à savoir $-\frac{1}{2}|x|$, et d'adapter de façon similaire la définition de G_ℓ . Tout ceci est précisé dans [P3]. La démonstration de ce résultat est essentiellement basée sur le théorème de Cauchy-Lipschitz (ce qui explique qu'elle n'est pas du tout adaptable telle quelle aux cas de dimension supérieure).

1.5 Problème de cristallisation en dimension 2

Comme nous l'avons précisé dans la section précédente, le problème de cristallisation en dimension 2 n'a été résolu que récemment par F. Theil [90].

Nous avons auparavant étudié numériquement le problème en question, en collaboration avec A. Ben Haj Yedder et C. Le Bris [P21], dans le cas particulier du potentiel de Lennard-Jones :

$$V(x) = \frac{1}{|x|^{12}} - \frac{2}{|x|^6}.$$

Pour ce faire, nous avons commencé par établir des bornes *a priori* sur les solutions du problème fini, à savoir

$$\inf \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} V(X_i - X_j), \quad \{X_i\}_{1 \leq i \leq N} \subset \mathbb{R}^2 \right\}, \quad (1.17)$$

démontrant en particulier que ces solutions vérifient

$$\forall i \neq j, \quad |X_i - X_j| \geq \alpha, \quad (1.18)$$

pour un certain $\alpha > 0$ (de fait, $\alpha \approx 0.7286$.) Nous avons ensuite utilisé ces bornes *a priori* comme “input” dans un algorithme d'optimisation pour résoudre numériquement le problème (1.17).

Comme ce problème de minimisation admet beaucoup de minima locaux, les algorithmes (déterministes) d'optimisation standard (typiquement le gradient conjugué) ne donnent pas des résultats très satisfaisants, à moins de partir de données initiales très particulières, en lien avec le minimum que l'on cherche. Pour effectuer une minimisation numérique la moins biaisée possible, nous avons donc mis au point un algorithme génétique de minimisation dédié à ce problème. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 1.3. Nous renvoyons à [P21] pour plus de détails, ainsi que pour une présentation succincte des méthodes d'algorithmes génétiques.

Il est à noter que les résultats du type (1.18) sont très importants dans la littérature de chimie computationnelle pour le calcul de clusters (voir [30, 46, 60, 63, 94, 96]). C'est pourquoi nous avons publié indépendamment le résultat qui correspond à (1.18) dans le cas de la dimension 3 [P8].

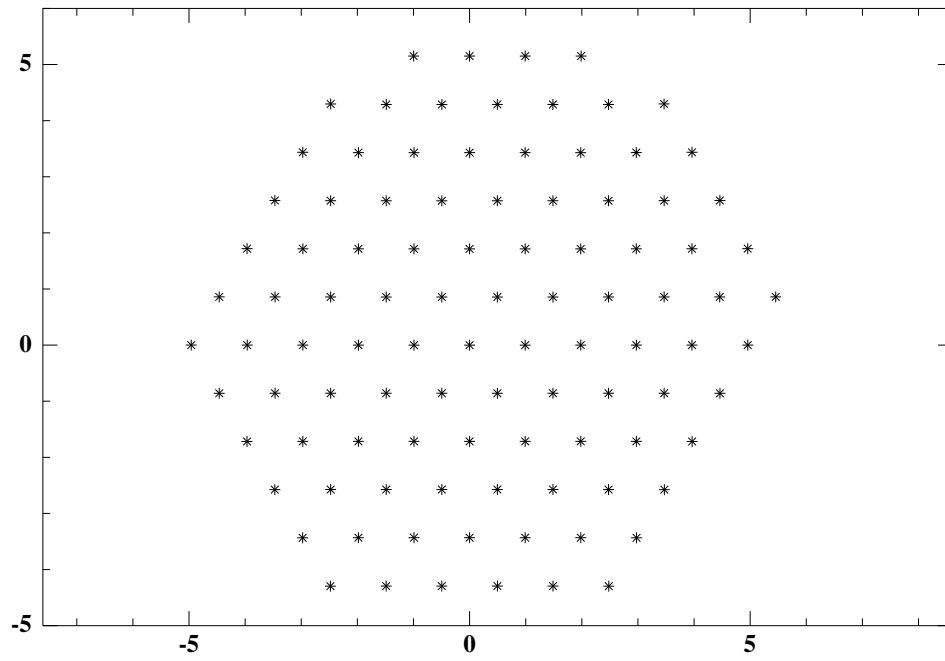


FIG. 1.3 – La “solution” calculée par algorithme génétique pour $N = 100$ dans [P21].

Remarquons enfin que le rapport [P21] contient également l'étude du problème (1.17) dans le cas du modèle Thomas-Fermi. Cette étude est en effet particulièrement simple ici car l'exposant $\frac{5}{3}$ présent dans l'énergie (1.1) dépend de la dimension et est en fait égal à $\alpha = \frac{d+2}{d}$. Si donc $d = 2$, on obtient $\alpha = 2$, et l'énergie devient donc quadratique. L'équation d'Euler-Lagrange est donc linéaire, et la solution ϕ s'écrit alors $\phi(x) = \sum W_0(x - X_i)$, pour un certain W_0 indépendant des X_i . Si on insère cette égalité dans l'expression de l'énergie, on obtient alors pour (1.3)

$$E^{\text{TF}}(\{X_i\}) = \sum_{i \neq j} W_0(X_i - X_j),$$

à une constante près.^b Ainsi, par un jeu de coefficients que l'on pourrait qualifier de “miraculeux”, le problème d'optimisation de géométrie TF en dimension 2 peut donc se réécrire comme un problème du type (1.17).

^bCette remarque était déjà présente sous une forme légèrement différente dans [54]

Chapitre 2

Modèles de structure électronique dans les solides

2.1 Problèmes de limite thermodynamique

Le théorème 1 de la section 1.1.2 résout le problème de la limite thermodynamique dans les cas TF et TFW pour une géométrie *périodique* des noyaux. Cependant, il peut arriver que cette approximation ne soit pas satisfaisante pour décrire un solide. Les observations expérimentales [6, 49] montrent en général des “polycristaux”, c’est-à-dire des agrégats de grains, où chaque grain est un cristal simple, ce qui exclut une périodicité globale. De plus, même un grain cristalin n’est pas toujours un cristal périodique, mais peut par exemple être un quasi-cristal [79]. C’est pourquoi nous avons cherché à nous affranchir de cette hypothèse. Nous avons donc commencé par étudier le problème de limite thermodynamique pour des géométries déterministes non périodiques (section 2.1.1). Nous avons ensuite étudié le même problème dans le cas où la position des atomes n’est plus déterministe, mais stochastique. Cette étude est présentée dans la section 2.1.2.

2.1.1 Le cas déterministe (non périodique)

Dans la suite, nous noterons, pour tout $k \in \mathbb{N}$ et tout $p \geq 1$,

$$W_{\text{unif}}^{k,p} = \left\{ f \in W_{\text{loc}}^{k,p}, \quad \sup_{x \in \mathbb{R}^3} \|f\|_{W^{k,p}(B_1+x)} < +\infty \right\},$$

et $\|f\|_{W_{\text{unif}}^{k,p}} = \sup_{x \in \mathbb{R}^3} \|f\|_{W^{k,p}(B_1+x)}.$ (2.1)

Dans le cas $k = 0$, on note $L_{\text{unif}}^p = W_{\text{unif}}^{0,p}$, et dans le cas $p = 2$, on note $H_{\text{unif}}^k = W_{\text{unif}}^{k,2}$.

Le résultat suivant est démontré dans [P7] :

Théorème 7 (X. B., C. Le Bris, P.-L. Lions, [P7]) *Soit $\{X_i\}_{i \in \mathbb{N}}$ un ensemble de points deux à deux distincts de \mathbb{R}^3 satisfaisant les hypothèses suivantes :*

$$(H1) \quad \sup_{x \in \mathbb{R}^3} \#\{i \in \mathbb{N} \mid |x - X_i| < 1\} < +\infty$$

(H2) $\exists R > 0$ tel que $\inf_{x \in \mathbb{R}^3} \#\{i \in \mathbb{N} \mid |x - X_i| < R\} > 0$

(H3) pour tout $n \in \mathbb{N}$, la limite suivante, en tant que mesure en $h = (h_1, \dots, h_n) \in (\mathbb{R}^3)^n$:

$$l^n(h_1, \dots, h_n) = \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{1}{|B_R|} \sum_{X_{i_0} \in B_R} \dots \sum_{X_{i_n} \in B_R} \delta_{(X_{i_0} - X_{i_1}, \dots, X_{i_0} - X_{i_n})}(h_1, \dots, h_n),$$

existe et est une mesure localement bornée.

Notons alors $\mathcal{A}(\{X_i\}_{i \in \mathbb{N}})$ l'espace vectoriel engendré par les fonctions f de la forme

$$f(x) = \sum_{i_1 \in \mathbb{N}} \sum_{i_2 \in \mathbb{N}} \dots \sum_{i_n \in \mathbb{N}} \varphi(x - X_{i_1}, x - X_{i_2}, \dots, x - X_{i_n}),$$

avec $\varphi \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^{3n})$, et notons $\mathcal{A}^{k,p}(\{X_i\}_{i \in \mathbb{N}})$ (respectivement $\mathcal{A}^p(\{X_i\}_{i \in \mathbb{N}})$) la fermeture de cet espace vectoriel pour la norme $W_{\text{unif}}^{k,p}$ (respectivement L_{unif}^p). Nous avons alors :

- toute fonction f dans $\mathcal{A}^{k,p}$ admet une valeur moyenne $\langle f \rangle = \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{1}{|B_R|} \int_{B_R} f$;
- toute solution (u, ϕ) dans $L^\infty \times L_{\text{unif}}^1$ du système TFW (2.3) ci-dessous appartient à $\mathcal{A}^{2,p} \times \mathcal{A}^p$ pour tout $p < 3$. De plus, $\rho = u^2$ est alors solution du problème variationnel (2.2).

Ce résultat nécessite quelques précisions. Tout d'abord, l'ensemble \mathcal{A}^1 est la plus petite algèbre fermée pour la norme L_{unif}^1 engendrée par les fonctions du type

$$f(x) = \sum_{i \in \mathbb{N}} \varphi(x - X_i), \quad \varphi \in \mathcal{D}(\mathbb{R}^3).$$

Dans le cas particulier où $\{X_i\}_{i \in \mathbb{N}}$ est un réseau périodique, il s'agit en fait de l'espace L_{per}^1 des fonctions L_{loc}^1 périodiques. L'espace $\mathcal{A}^{k,p}$ joue donc le rôle des fonctions “ $\{X_i\}$ -périodiques” de régularité correspondante. L'hypothèse (H3) permet d'assurer que la construction de $\mathcal{A}^{k,p}$ est possible, ainsi que l'existence de la moyenne $\langle f \rangle$ de f pour $f \in \mathcal{A}^{k,p}$. Toute la difficulté réside dans le fait que, contrairement au cas périodique, nous n'avons pas de caractérisation simple de l'appartenance d'une fonction à $\mathcal{A}^{k,p}$.

De plus, prolongeant le parallèle avec le cas périodique, puisque l'intégrale d'une fonction périodique sur la cellule de périodicité est égale à la valeur moyenne de cette fonction, on peut espérer que le problème variationnel limite sera :

$$E^{\text{TFW}}(\{X_i\}) = \inf \left\{ \langle |\nabla \sqrt{\rho}|^2 \rangle + \langle \rho^{5/3} \rangle - \langle W\rho \rangle + \frac{1}{2} \langle \phi(\mu - \rho) \rangle, \right. \\ \left. \rho \geq 0, \quad \sqrt{\rho} \in \mathcal{A}^{1,2}(\{X_i\}_{i \in \mathbb{N}}) \right\}, \quad (2.2)$$

où les deux derniers termes de l'énergie sont précisés dans [P7] et représentent une valeur moyenne de l'interaction électrostatique (formellement, il s'agit de la valeur moyenne de $|\nabla \phi|^2$, où ϕ est défini par la deuxième équation de (2.3)). On est alors tenté d'utiliser les mêmes techniques que pour le cas périodique, qui consistent essentiellement à passer à

la limite dans le système d'équation d'Euler-Lagrange du problème fini, puis de montrer l'unicité des solutions du système limite, à savoir ($u = \sqrt{\rho}$) :

$$\begin{cases} -\Delta u + \frac{5}{3}u^{7/3} - u\phi = 0, \\ -\Delta\phi = 4\pi \left(\sum_{i \in \mathbb{N}} \delta_{X_i} - u^2 \right), \\ u \geq 0 \end{cases} \quad (2.3)$$

Cette unicité est assurée par les hypothèses (H1) et (H2) (voir [23]). Cependant, le problème (2.2) est en fait mal posé en général, et un minimiseur de (2.2) peut ne pas satisfaire (2.3). En revanche, la réciproque est vraie dans la mesure où l'appartenance à l'espace variationnel $\mathcal{A}^{1,2}$ est assurée. De plus, une version *locale* de cette minimisation d'énergie est possible, et en fait équivalente à (2.3). Ainsi, en passant à la limite thermodynamique, on obtient une solution de (2.3), qui donc appartient à l'espace $\mathcal{A}^{1,2}$ d'après le théorème 7, et est en fait solution de (2.2).

Citons enfin quelques exemples d'ensemble $\{X_i\}_{i \in \mathbb{N}}$ vérifiant les hypothèses (H1)-(H2)-(H3)^a :

- Le premier exemple est le cas d'un réseau périodique perturbé localement : $\{X_i\}_{i \in \mathbb{N}} = \ell \cup B_0$, où ℓ est un réseau périodique et B_0 un ensemble fini de points de \mathbb{R}^3 . Dans un tel cas, on obtient

$$\mathcal{A}^p(\{X_i\}) = L_{\text{per}}^p(\ell) + L_0^p(\mathbb{R}^3),$$

where $L_0^p(\mathbb{R}^3) = \{f \in L_{\text{loc}}^p(\mathbb{R}^3), \lim_{|x| \rightarrow \infty} \|f\|_{L^p(B+x)} = 0\}$, et $L_{\text{per}}^p(\ell)$ est l'ensemble des fonctions L_{loc}^p qui sont ℓ -périodiques. On peut généraliser cette propriété à tous les espaces $\mathcal{A}^{k,p}$.

- Un autre exemple est celui de deux réseaux de périodicités différentes "collés" : étant donnés deux réseaux périodiques différents ℓ_1 et ℓ_2 , on pose $\{X_i\}_{i \in \mathbb{N}} = (\ell_1 \cap H^+) \cup (\ell_2 \cap H^-)$, où $H^+ = \{x \in \mathbb{R}^3, x \cdot a > 0\}$ et $H^- = \{x \in \mathbb{R}^3, x \cdot a < 0\}$, pour un certain vecteur $a \neq 0$. Les espaces $\mathcal{A}^{k,p}$ sont alors constitués de fonctions qui "deviennent" ℓ_1 -périodique quand $x \cdot a$ tend vers $+\infty$, et ℓ_2 -périodique quand $x \cdot a$ tend vers $-\infty$. On peut aisément généraliser ce cas à celui où \mathbb{R}^3 est partitionné en n ensembles qui sont tous intersections de demi-espaces, et où $\{X_i\}_{i \in \mathbb{N}}$ est défini comme étant égal à un certain réseau périodique sur chacun de ces ensembles.

Il apparaît également dans la preuve du résultat précédent le théorème suivant :

Théorème 8 (X. B., C. Le Bris, P.-L. Lions, [P4])

Soit $f \in L_{\text{unif}}^p(\mathbb{R}^3)$, $p > \frac{3}{2}$. Alors les deux propriétés suivantes sont équivalentes :

- (i) il existe une fonction $\Phi \in L^\infty(\mathbb{R}^3)$ telle que $-\Delta\Phi = f$, au sens des distributions (au moins)

$$(ii) \sup_{x_0 \in \mathbb{R}^3, 0 < R < +\infty} \left| \int_{B_R(x_0)} \left(\frac{1}{4\pi|x-x_0|} - \frac{1}{4\pi R} \right) f(x) dx \right| < +\infty$$

Quand elle existe, la fonction Φ est unique à constante additive près dans la classe des fonctions bornées, et appartient à $W_{\text{unif}}^{2,p}(\mathbb{R}^3)$.

^aNotons que ces trois propriétés ne sont pas logiquement liées, comme nous l'avons démontré dans [P7]

Ce résultat permet de donner une condition nécessaire et suffisante sur ρ pour pouvoir définir $\phi \in L^1_{\text{unif}}$ solution de la deuxième équation de (2.3)^b. Ici encore, cette condition est simple dans le cas périodique : pour que (i) soit vrai, il faut et il suffit dans ce cas que $\langle f \rangle = 0$. Cette condition n'est pas suffisante dans le cas général. Le théorème 8 est démontré dans [P4], et est assorti de diverses extensions possibles. Le fait que (i) implique (ii) est une simple application de la formule de Green, tandis que la réciproque repose sur l'équivalence de semi-normes, qui permet d'obtenir la convergence d'approximations naturelles de la solution Φ .

2.1.2 Le cas stochastique

Une autre possibilité de généralisation par rapport au cas où les atomes sont répartis périodiquement est le cas où les positions deviennent *aléatoires*. Les résultats qui suivent ont été démontrés en collaboration avec C. Le Bris et P.-L. Lions dans [P18].

Commençons par décrire brièvement le cadre probabiliste que nous utiliserons pour décrire les positions des atomes (nous renvoyons à [P18] pour une présentation plus complète) :

Définition 9 Soit $(\Omega, \mathcal{F}, \mathbb{P})$ un espace probabilisé. Soit G un groupe abélien agissant sur Ω en préservant \mathbb{P} . On note $g \mapsto \tau_g$ cette action, et on dit qu'elle est ergodique si

$$(\tau_g A = A, \forall g \in G) \quad \text{implique} \quad \mathbb{P}(A) = 0 \quad \text{ou} \quad 1. \quad (2.4)$$

Dans la pratique, le groupe G sera soit \mathbb{Z}^d , soit \mathbb{R}^d , avec $d = 1, 2$ ou 3 . La notion d'ergodicité permet de définir celle de stationnarité :

Définition 10 Soit $(\Omega, \mathcal{F}, \mathbb{P})$ un espace probabilisé, et G un groupe agissant de façon ergodique sur Ω . Soit $(F_g)_{g \in G}$ un ensemble de variables aléatoires indicées par G . Ces variables aléatoires sont dites G -stationnaires si

$$\forall g \in G, \quad \forall h \in G, \quad F_{g+h}(\omega) = F_g(\tau_h \omega). \quad (2.5)$$

Ces deux notions permettent de démontrer la forme suivante du théorème ergodique (nous la citons uniquement dans le cas $G = \mathbb{Z}^d$ ou $G = \mathbb{R}^d$ par souci de clareté).

Théorème 11 (Théorème ergodique, [53]) Soit $(\Omega, \mathcal{F}, \mathbb{P})$ un espace probabilisé, G un groupe abélien qui agit de façon ergodique sur Ω . On suppose que $(F_g)_{g \in G}$ est un ensemble de variables aléatoires G -stationnaires. Alors nous avons :

- Si $G = \mathbb{Z}^d$ (cas "discret"), alors, en notant $|k|_\infty = \sup_{1 \leq i \leq d} |k_i|$

$$\frac{1}{(2N+1)^d} \sum_{k \in \mathbb{Z}^d, |k|_\infty \leq N} F_k(\omega) \xrightarrow{N \rightarrow +\infty} \mathbb{E}(F_0) \quad \text{presque sûrement.} \quad (2.6)$$

^bEn effet, un équivalent du théorème 8 est également vrai si f est seulement une mesure, voir [P4]

– Si $G = \mathbb{R}^d$ (cas “continu”), on note alors $F_x(\omega) = F(x, \omega)$, et on a

$$\frac{1}{|B_R|} \int_{B_R} F(x, \omega) dx \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} \mathbb{E}(F(0, \cdot)) \quad \text{presque sûrement.} \quad (2.7)$$

Les définitions ci-dessus donnent le cadre que nous allons utiliser pour définir nos “réseaux stationnaires” :

Définition 12 Soit $(\Omega, \mathcal{F}, \mathbb{P})$ un espace probabilisé \mathbb{Z}^d -ergodique. On appelle “réseau stationnaire” une application

$$\begin{aligned} \ell : \Omega &\longrightarrow (\mathbb{R}^d)^{\mathbb{Z}^d} \\ \omega &\longmapsto \ell(\omega) = \{x_i(\omega), i \in \mathbb{Z}^d\}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

telle que :

$$\ell(\tau_k \omega) = \ell(\omega) - k, \quad \forall k \in \mathbb{Z}^d. \quad (2.9)$$

La variable aléatoire ℓ est appelée “réseau” bien qu’elle ne soit pas nécessairement un réseau périodique. Pour presque tout $\omega \in \Omega$, l’ensemble $\ell(\omega)$ est simplement un ensemble infini de points de \mathbb{R}^d .

Un cas particulier explicite de réseaux stationnaires est par exemple le suivant : pour $(X_i)_{i \in \mathbb{Z}^d}$ suite de variables aléatoires indépendantes identiquement distribuées, l’ensemble défini par

$$\ell(\omega) = \{i + X_i(\omega), \quad i \in \mathbb{Z}^d\}$$

peut être réalisé comme un réseau stationnaire au sens de (2.4)-(2.9), comme indiqué dans [P18]. Le cas encore plus particulier où X_i est une suite de variables aléatoires triviales donne pour ℓ un réseau périodique déterministe.

On peut bien entendu donner une définition similaire de réseau stationnaire dans le cas continu.

Notons que pour un réseau stationnaire, il est naturel, vu la forme des EDPs que nous considérerons par la suite, de s’intéresser à la mesure

$$m(x, \omega) = \sum_{k \in \ell(\omega)} \delta_k(x), \quad (2.10)$$

qui représente la mesure des noyaux du système infini que nous désirons étudier. Cette mesure est clairement stationnaire au sens (2.5). On peut donc considérer cette mesure indépendamment du réseau stationnaire sous-jacent, et créer ainsi un cadre plus général, qui permet de traiter le cas des modèles de type Thomas-Fermi.

Dans la section 2.1.2.1, nous donnons les résultats de limite thermodynamique pour le cas d’énergies à deux corps, dans le cadre des réseaux stationnaires définis par (2.8)-(2.9), et nous donnons dans la section 2.1.2.2 les résultats correspondant aux modèles de type Thomas-Fermi, mais dans le cadre des mesures stationnaires abstraites, comme définies par (2.5), dans un cadre continu. Notons qu’on peut facilement obtenir le même résultat en intervertissant les cadres : le cas d’une énergie à deux corps dans le cadre continu, et le cas TF dans cadre discret.

2.1.2.1 Énergies à deux corps

Nous avons démontré dans [P18] le résultat suivant :

Théorème 13 (X.B., C. Le Bris, P.-L. Lions, [P18]) *Soit $(\Omega, \mathcal{F}, \mathbb{P})$ un espace probabilisé \mathbb{Z}^d -ergodique, et soit W une application de \mathbb{R}^d dans \mathbb{R} , vérifiant*

$$W \text{ est continu sur } \mathbb{R}^d \setminus \{0\}, \quad (2.11)$$

$$\exists R > 0, \quad \exists C > 0, \quad \exists p > d, \quad / \quad \forall x \in \mathbb{R}^d \setminus B_R, \quad |W(x)| \leq \frac{1}{(1+|x|)^p}. \quad (2.12)$$

Soit ℓ un réseau stationnaire au sens de (2.9), tel que (on note Q le cube unité de \mathbb{R}^d)

$$\mathbb{E} \left(\sum_{i \in \ell \cap Q} \sum_{j \in \ell \setminus \{i\}} |W(i-j)| \right) < +\infty. \quad (2.13)$$

Pour tout $N > 0$, on définit l'énergie de $\ell \cap (2N+1)Q$ par

$$\mathcal{E}(\ell \cap (2N+1)Q) = \sum_{i \in (\ell \cap (2N+1)Q)} \sum_{j \in (\ell \cap (2N+1)Q) \setminus \{i\}} W(i-j). \quad (2.14)$$

Nous avons alors :

$$\frac{\mathcal{E}(\ell \cap (2N+1)Q)}{2N+1} \xrightarrow{N \rightarrow +\infty} \mathbb{E} \left(\sum_{i \in \ell \cap Q} \sum_{j \in \ell \setminus \{i\}} W(i-j) \right) \text{ presque sûrement.} \quad (2.15)$$

Remarquons que la preuve de ce résultat consiste essentiellement à remplacer la somme sur j dans (2.14) par celle qui apparaît dans le membre de droite de (2.15), en contrôlant l'erreur ainsi introduite, puis d'appliquer le théorème ergodique à la variable aléatoire

$$F_k(\omega) = \sum_{i \in \ell \cap (Q+k)} \sum_{j \in \ell \setminus \{i\}} W(i-j),$$

qui est stationnaire.

Bien entendu, le résultat ci-dessus inclut celui d'un réseau périodique perturbé par une suite de variables aléatoires i.i.d.. Dans un tel cas, on peut expliciter la relation implicite entre W et ℓ donnée par (2.13). On peut alors par exemple écrire deux conditions indépendantes sur ℓ d'une part et W d'autre part, qui impliquent (2.13). Nous renvoyons à [P18] pour plus de détails.

2.1.2.2 Modèles de type Thomas-Fermi

Toujours dans [P18], nous avons démontré le même type de résultat pour des modèles de type Thomas-Fermi. Avant de les citer, nous donnons les définitions nécessaires : dans cette section, $(\Omega, \mathcal{F}, \mathbb{P})$ est un espace probabilisé sur lequel \mathbb{R}^3 agit de façon ergodique. Cette

action est notée $(\tau_x)_{x \in \mathbb{R}^d}$, et on suppose que $m(x, \omega)$ est une mesure positive stationnaire (qui représente la position des noyaux). On a donc

$$m(x, \omega) = \mathcal{M}(\tau_x \omega),$$

où \mathcal{M} est une fonction mesurable définie sur Ω . On définit ensuite la troncature de m par (ici $R > 0$)

$$m_R(x, \omega) = m(x, \omega) \mathbf{1}_{B_R}(x), \quad (2.16)$$

et l'énergie Thomas-Fermi correspondante :

$$I_R^{TF}(\omega) = \inf \left\{ \mathcal{E}_R^{TF}(\rho, \omega), \quad \rho \in L^1 \cap L^{5/3}(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \rho = \int_{\mathbb{R}^3} m_R(x, \omega) dx \right\}, \quad (2.17)$$

$$\mathcal{E}_R^{TF}(\rho, \omega) = C^{TF} \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3} + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \Phi|^2, \quad (2.18)$$

$$\Phi(\cdot, \omega) \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad -\Delta \Phi(\cdot, \omega) = 4\pi (-\rho + m_R(\cdot, \omega)). \quad (2.19)$$

Quand R tend vers l'infini, on s'attend à ce que ce problème de minimisation converge vers le problème stationnaire suivant :

$$I_{stat}^{TF} = \inf \left\{ \mathcal{E}_{stat}^{TF}(\rho), \quad \rho(x, \omega) = R(\tau_x \omega), \quad R \in L^{5/3}(\Omega), \quad \mathbb{E}(R) = \mathbb{E}(\mathcal{M}) \right\}, \quad (2.20)$$

où

$$\mathcal{E}_{stat}^{TF}(\rho) = C^{TF} \mathbb{E}(\rho^{5/3}) + \mathbb{E}(|\nabla \Phi|^2), \quad (2.21)$$

et Φ est défini (à l'addition d'une constante près) par

$$\begin{cases} -\Delta \Phi(\cdot, \omega) = \rho - m(\cdot, \omega), \\ \nabla \Phi(\cdot, \omega) \text{ is stationary, } \mathbb{E}(\nabla \Phi) = 0. \end{cases} \quad (2.22)$$

Théorème 14 (X. B., C. Le Bris, P.-L. Lions, [P18]) *Supposons que $\mathcal{M} \in L^{5/3}(\Omega)$. Alors nous avons la limite en énergie (I_R^{TF} et I_{stat}^{TF} sont définis respectivement par (2.17) et (2.20)) :*

$$\lim_{R \rightarrow +\infty} \frac{I_R^{TF}(\omega)}{|B_R|} = I_{stat}^{TF} \quad \text{presque sûrement.} \quad (2.23)$$

De plus, l'unique minimiseur ρ_R^{TF} de (2.17) converge vers l'unique minimiseur ρ_{stat}^{TF} de (2.20) au sens suivant : pour toute suite $S_R < R$ telle que $\lim_{R \rightarrow +\infty} (R - S_R) = +\infty$,

$$\|\rho_R^{TF}(\cdot, \omega) - \rho_{stat}^{TF}(\cdot, \omega)\|_{L^\infty(B_{S_R})} \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} 0 \quad \text{presque sûrement.} \quad (2.24)$$

Nous avons aussi un résultat similaire pour le modèle de Thomas-Fermi-von Weizsäcker : pour l'écrire, on définit ici aussi m_R par (2.16), et

$$I_R^{TFW}(\omega) = \inf \left\{ \mathcal{E}_R^{TFW}(\rho, \omega), \quad \rho \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \rho = \int_{\mathbb{R}^3} m_R(x, \omega) dx \right\}, \quad (2.25)$$

$$\mathcal{E}_R^{TFW}(\rho, \omega) = C^W \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \sqrt{\rho}|^2 + C^{TF} \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3} + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \Phi|^2, \quad (2.26)$$

$$\Phi(\cdot, \omega) \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad -\Delta \Phi(\cdot, \omega) = 4\pi(-\rho + m_R(\cdot, \omega)), \quad (2.27)$$

où les constantes C^{TF} et C^W sont supposées strictement positives. Le modèle TFW stationnaire correspondant s'écrit :

$$I_{stat}^{TFW} = \inf \left\{ \mathcal{E}_{stat}^{TFW}(\rho), \rho(x, \omega) = R(\tau_x \omega), \sqrt{\rho} \in L^1(\Omega, H_{loc}^1(\mathbb{R}^3)), \mathbb{E}(R) = \mathbb{E}(\mathcal{M}) \right\}, \quad (2.28)$$

où

$$\mathcal{E}_{stat}^{TFW}(\rho) = C^W \mathbb{E}(|\nabla \sqrt{\rho}|^2) + C^{TF} \mathbb{E}(\rho^{5/3}) + \mathbb{E}(|\nabla \Phi|^2), \quad (2.29)$$

et Φ est définie (à l'addition d'une constante près) par (2.22). Nous avons alors :

Théorème 15 (X. B., C. Le Bris, P.-L. Lions, [P18]) *Supposons que $\mathcal{M} \in L^{6/5}(\Omega)$, et que $m(x, \omega) = \mathcal{M}(\tau_x \omega)$ vérifie*

$$\sup_{x \in \mathbb{R}^3} m(x + B_1, \omega) < +\infty \quad \text{presque sûrement.} \quad (2.30)$$

Alors, nous avons :

$$\lim_{R \rightarrow +\infty} \frac{I_R^{TFW}(\omega)}{|B_R|} = I_{stat}^{TFW} \quad \text{presque sûrement.} \quad (2.31)$$

De plus, l'unique minimiseur ρ_R^{TFW} de (2.25) converge vers l'unique minimiseur ρ_{stat}^{TFW} de (2.28) dans $L_{loc}^\infty(\mathbb{R}^3)$, presque sûrement en ω . Si de plus m vérifie

$$\exists A > 0, \quad \text{tel que} \quad \inf_{x \in \mathbb{R}^3} m(x + B_A, \omega) > 0 \quad \text{presque sûrement,} \quad (2.32)$$

nous avons la limite en densité, c'est-à-dire $\rho_R^{TFW}(\cdot, \omega)$ et $\rho_{stat}^{TFW}(\cdot, \omega)$ vérifient (2.24).

Il est à noter que la propriété (2.32) est une version probabiliste (et continue) de l'hypothèse (H2) du théorème 7. De plus, l'hypothèse de stationnarité ne suffit pas à assurer cette propriété, contrairement au cas où m est périodique.

Notons également que l'hypothèse de régularité sur m ne sert qu'à simplifier l'écriture des problèmes variationnels, et à assurer que Φ est bien une fonction H_{loc}^1 . A des détails techniques près, la même analyse peut être menée dans le cas discret, c'est-à-dire si m est définie par (2.10) et ℓ est un réseau stationnaire au sens de (2.8)-(2.9). Dans ce cas, la définition de l'énergie électrostatique $\int |\nabla \Phi|^2$ est plus délicate, dans l'esprit du théorème 1.

Il convient aussi de remarquer que le point central de la démonstration est ici encore un théorème d'unicité pour un système d'EDPs. Plus exactement, la méthode de preuve consiste à passer à la limite dans les équations d'Euler-Lagrange en considérant ω comme un paramètre. Pour obtenir la convergence (2.24), on a donc besoin d'unicité, mais aussi d'une certaine continuité de la solution par rapport au second membre, c'est-à-dire la mesure $m(x, \omega)$. Tous ces points sont détaillés dans [P18].

Enfin, la normalisation que nous avons utilisé ci-dessus consiste à calculer l'énergie par unité de volume. On peut également calculer plutôt l'énergie par particule, c'est-à-dire

diviser l'énergie par $\#(\ell \cap B_R)$ dans le cas discret, et par $\int_{\mathbb{R}^3} m_R$ dans le cas continu. On obtient alors à la limite la même valeur de l'énergie, mais divisée par le nombre moyen de noyaux par unité de volume, c'est-à-dire $\mathbb{E}(\#(\ell \cap Q))$ dans le cas discret, et $\mathbb{E}(\mathcal{M})$ dans le cas continu.

2.1.3 Énergies de surfaces

Nous terminons cette section par un résultat sur les surfaces de solides périodiques : nous supposons ici à nouveau que les noyaux sont répartis périodiquement, mais uniquement dans un demi-espace, et nous étudions le problème de limite thermodynamique. Là encore, le point central est un théorème d'unicité pour le système d'équations d'Euler-Lagrange. C'est pourquoi nous démontrons dans [P19] :

Théorème 16 (X. B., [P19]) *Soit m une mesure positive (déterministe) vérifiant les hypothèses suivantes :*

$$(H0') \text{ Supp}(m) \subset \{x = (x_1, x_2, x_3) \in \mathbb{R}^3, \quad x_3 \leq 0\} := H;$$

$$(H1') \sup_{x \in H} m(B_1(x)) < +\infty;$$

$$(H2') \exists R > 0 \text{ tel que } \inf_{x \in H} m(B_R(x)) > 0.$$

Alors le système suivant

$$\begin{cases} -\Delta u + u^{7/3} - \phi u = 0, \\ -\Delta \phi = m - u^2, \\ u \geq 0, \end{cases} \quad (2.33)$$

admet une unique solution $(u, \phi) \in L^\infty(\mathbb{R}^3) \times L^1_{\text{unif}}(\mathbb{R}^3)$.

Remarquons que la référence [P19] contient également une simplification de la preuve d'unicité publiée dans [23], qui concerne le cas du cristal complet, c'est-à-dire du cas $H = \mathbb{R}^3$.

2.2 Modèles de fonctionnelle de la densité “orbital free”

Outre les problèmes de limite thermodynamique étudiés ci-dessus, qui permettent de définir le modèle de structure électronique des solides correspondant à un modèle moléculaire donné, nous avons également, en collaboration avec E. Cancès, étudié les propriétés mathématiques de certains modèles de théorie des solides, en les considérant comme donnés *a priori*. Ces modèles sont dits de “fonctionnelle de la densité” parce que l'énergie est écrite comme une fonction de la densité électronique (et non de la fonction d'onde électronique comme dans le cas de l'équation de Schrödinger ou du modèle de Hartree-Fock). Bien que plus simples que l'implémentation habituelle de la “fonctionnelle de la densité”, dite de Kohn-Sham [48, 52], ils sont tout de même plus élaborés que les modèles de Thomas-Fermi, et d'ailleurs utilisés dans certains codes de chimie [21].

Commençons par définir le modèle que nous avons étudiés : on suppose que les noyaux sont répartis périodiquement sur un réseau périodique ℓ , de cellule unité $Q(\ell)$ (qui n'est pas

nécessairement le cube unité). On les représente par une densité ρ_n qui est ℓ -périodique^c. On suppose la densité électronique ρ donnée, elle aussi ℓ -périodique, et l'énergie (moyenne) du système s'écrit alors :

$$\mathcal{E}(\rho) = T_{\alpha,\beta}[\rho] + \frac{1}{2}J[\rho - \rho_n] + E_{xc}[\rho], \quad (2.34)$$

où $E_{xc}[\rho]$ est l'énergie dite d'échange-correlation. Nous avons utilisé

$$E_{xc}[\rho] = -C_{xc} \int_{Q(\ell)} \rho^{4/3}, \quad (2.35)$$

avec $C_{xc} = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$, mais il est possible de traiter d'autres cas. La fonctionnelle J s'écrit

$$J[\rho - \rho_n] = \int_{Q(\ell)} (\rho - \rho_n) W,$$

où W désigne l'unique solution dans $H_{\text{per}}^1(Q(\ell))$ de

$$\begin{cases} -\Delta W = 4\pi(\rho - \rho_n), \\ \int_{Q(\ell)} W = 0. \end{cases} \quad (2.36)$$

Enfin, $T_{\alpha,\beta}$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique :

$$\begin{aligned} T_{\alpha,\beta}[\rho] &= C^{\text{TF}} \int_{Q(\ell)} \rho^{5/3} + \frac{1}{2} \int_{Q(\ell)} |\nabla \sqrt{\rho}|^2 \\ &\quad + C^{\text{TF}} \int_{Q(\ell)} \rho(x)^\alpha \left(\int_{\mathbb{R}^3} w_{\alpha,\beta}(k_0[\bar{\rho}], x - y) \rho(y)^\beta dy \right) dx \end{aligned} \quad (2.37)$$

où $C^{\text{TF}} > 0$, et α et β sont des réels strictement positifs tels que $\alpha + \beta = 5/3$, et

$$k_0[\bar{\rho}] = (3\pi^2 \bar{\rho})^{1/3}, \quad \text{avec} \quad \bar{\rho} = \frac{1}{|Q(\ell)|} \int_{Q(\ell)} \rho.$$

Le nombre $k_0[\bar{\rho}]$ est appelé vecteur d'onde de Fermi associé à la densité moyenne $\bar{\rho}$. La fonction $w_{\alpha,\beta}$ est un certain noyau de Green, qui est défini par sa transformée de Fourier (en sa deuxième variable) :

$$\hat{w}_{\alpha,\beta}(k_F, \xi) = \frac{5}{9\alpha\beta} G\left(\frac{|\xi|}{2k_F}\right),$$

avec

$$G(\eta) = \left(\frac{1}{2} + \frac{1 - \eta^2}{4\eta} \log \left| \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right| \right)^{-1} - 3\eta^2 - 1.$$

En collaboration avec E. Cancès, nous avons démontré dans [P22] (voir aussi [P12] pour une version abrégée) le résultat suivant :

^cEn toute rigueur, ρ_n devrait être une somme de masses de Dirac, mais dans la pratique, on ne cherche à calculer que les électrons de valence, et ρ_n inclut donc les électrons de coeur, ce qui rend la densité effective régulière [21]

Théorème 17 (X. B., E. Cancès, [P12]) *Considérons le problème de minimisation*

$$I_N = \inf \left\{ \mathcal{E}[\rho], \quad \rho \geq 0, \quad \sqrt{\rho} \in H_{\text{per}}^1(Q), \quad \int_{Q(\ell)} \rho = N \right\},$$

où $\rho_n \in L_{\text{loc}}^{6/5}(\mathbb{R}^3)$ est une densité ℓ -périodique positive donnée telle que $\int_{Q(\ell)} \rho_n = N$. Nous avons alors :

1. Si $\rho_n = N/|Q(\ell)|$ (cas du Jellium) avec $N/|Q(\ell)| > \rho_{\text{inf}} := \left(\frac{C_{\text{xc}}}{C^{\text{TF}}} \right)^3$, alors $\rho_0 = N/|Q(\ell)|$ est un minimiseur local stable de I_N .
2. Si ρ_n est ℓ -périodique, avec $\int_{Q(\ell)} \rho_n = N$ et est suffisamment proche, en norme $L^{6/5}(Q(\ell))$, de la densité constante ρ_0 , avec $\rho_0 > \rho_{\text{inf}}$, le problème I_N admet un unique minimiseur local dans un voisinage de ρ_0 (au sens de la norme H_{loc}^1 pour $\sqrt{\rho}$.)
3. Si

$$N > N_{\alpha,\beta} = \left[\frac{A_0}{2 C^{\text{TF}} \left(\frac{8}{9\alpha\beta} - 1 \right)} \right]^{3/2}, \quad (2.38)$$

avec

$$A_0 = \inf \left\{ \frac{\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla u|^2}{\int_{\mathbb{R}^3} |u|^{10/3}}, \quad u \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} u^2 = 1 \right\},$$

alors $I_N = -\infty$.

Ce résultat appelle quelques commentaires :

- Tout d'abord, indiquons brièvement le phénomène qui va conduire à la valeur $-\infty$ pour I_N . En effet, à des constantes près qui n'ont pas d'importance, l'énergie $\mathcal{E}[\rho]$ s'écrit, en posant $\rho = u^2$,

$$\mathcal{E}[\rho] = \left(1 - \frac{8}{9\alpha\beta} \right) C^{\text{TF}} \int_{Q(\ell)} |u|^{10/3} + \frac{1}{2} \int_{Q(\ell)} |\nabla u|^2 + \mathcal{E}_0[\rho],$$

où \mathcal{E}_0 contient des termes qui ne jouent pas de rôle dans ce qui suit. Le terme $-\frac{8}{9\alpha\beta} C^{\text{TF}} \int |u|^{10/3}$ vient du produit de convolution avec $w_{\alpha,\beta}$. Si maintenant v est un minimiseur de A_0 (on peut démontrer qu'il en existe), la fonction $\rho_\sigma(x) = N\sigma^3 v^2(\sigma x)$ est une fonction test de I_N (il faut pour cela la "périodiser", mais ce détail ne pose pas de problème), et on a alors

$$\mathcal{E}[\rho_\sigma] = \sigma^2 \left(\left(1 - \frac{8}{9\alpha\beta} \right) C^{\text{TF}} N^{5/3} \int_{Q(\ell)} |v|^{10/3} + \frac{N}{2} \int_{Q(\ell)} |\nabla v|^2 \right) + o(\sigma^2),$$

qui tend bien vers $-\infty$ quand σ tend vers l'infini sous la condition (2.38). Les détails de ce schéma de preuve peuvent être lus dans [P22].

- D'autre part, il est à noter que numériquement, la valeur limite $N_{\alpha,\beta}$ peut facilement être calculée. Et sur un exemple pratique simple (le cas d'un cristal d'aluminium, pour lequel le nombre d'électrons vaut $N = 13$), on trouve $N_{\alpha,\beta} \approx 4.636 < N$ avec les valeurs $\alpha, \beta = \frac{5 \pm \sqrt{5}}{6}$ recommandée dans [21]. Ceci indique que les résultats numériques obtenus avec de tels méthodes sont à considérer avec beaucoup de soin, puisque le minimiseur calculé n'est que local (étant donné que le minimum global vaut $-\infty$), et dépend donc forcément du point de départ de l'algorithme de minimisation.
- Dans le même esprit, nous construisons dans [P22] une densité ρ très simple dont l'énergie cinétique est négative!
- Pour tempérer les deux remarques qui précède, on peut toutefois vérifier que la condition $\rho_n > \rho_{\text{inf}}$ du théorème 17 est une condition très faible en pratique, puisque $\rho_{\text{inf}} \approx 0.102$, et que par exemple $\bar{\rho} = 0.309$ dans le cas du fer, et $\bar{\rho} = 0.110$ dans le cas de l'aluminium.

Chapitre 3

Lien entre modèles microscopiques et élasticité non linéaire

Ce chapitre est consacré à l'étude du lien entre les modèles *microscopiques* que nous avons évoqués jusqu'à présent et une théorie *macroscopique* d'élasticité non linéaire.

3.1 Le cas déterministe

Nous commençons par étudier la version déterministe des modèles en question.

3.1.1 Énergies à deux corps

L'article [P5] présente un passage à la limite qui permet, moyennant une remise à l'échelle de la distance caractéristique du modèle moléculaire, d'obtenir des modèles de mécanique des milieux continus.

Pour cela, considérons d'abord une configuration de référence \mathcal{D} (qui est un ouvert borné régulier de \mathbb{R}^3), dans laquelle les atomes sont répartis suivant un réseau $\varepsilon\ell$, où ε est la distance interatomique. Autrement dit, les positions $\{X_i\}$ des atomes satisfont $\{X_i\} = \varepsilon\ell \cap \mathcal{D}$. Si par exemple l'énergie du système est définie par une interaction à deux corps de potentiel W , l'énergie par particule vaut alors

$$\mathcal{E}(\{X_i\}) = \frac{1}{2N} \sum_{1 \leq i \neq j \leq N} W(X_i - X_j) = \frac{1}{2N} \sum_{p \neq q \in \varepsilon\ell \cap \mathcal{D}} W(p - q).$$

L'entier N est ici égal au nombre de particules, à savoir $N = \#(\varepsilon\ell \cap \mathcal{D})$. Si maintenant nous appelons δ la portée du potentiel, de sorte que $W(x) = W_0(\frac{x}{\delta})$, nous avons alors :

$$\mathcal{E}(\{X_i\}) = \frac{1}{2N} \sum_{p \neq q \in \varepsilon\ell \cap \frac{1}{\varepsilon}\mathcal{D}} W_0\left(\frac{\varepsilon(p - q)}{\delta}\right).$$

Enfin, si le solide est déformé par un difféomorphisme u et si l'on suppose que les particules

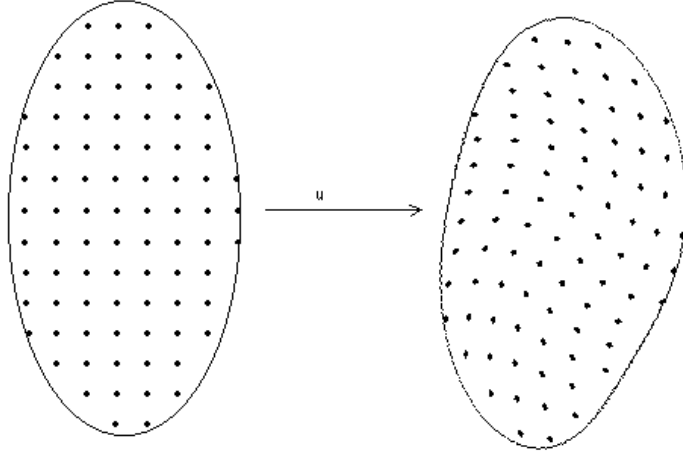


FIG. 3.1 – La configuration de référence et la configuration déformée.

sont déplacées de la même manière, l'énergie du système s'écrit alors :

$$\mathcal{E}_{\varepsilon,\delta}(u) = \frac{1}{2N} \sum_{p \neq q \in \ell \cap \frac{1}{\varepsilon} \mathcal{D}} W_0 \left(\frac{u(\varepsilon p) - u(\varepsilon q)}{\delta} \right). \quad (3.1)$$

Remarquons que nous faisons ici l'hypothèse discutable que les atomes subissent un déplacement exactement égal à la déformation macroscopique (voir par exemple [39] qui exhibe un cas où cette hypothèse est manifestement fautive). Il est en particulier possible, plutôt que de passer à la limite dans l'énergie, de le faire sur le problème de minimisation de l'énergie mécanique. Autrement dit, on ne considère plus la déformation u comme une donnée, mais comme une inconnue du problème dont on cherche l'infimum (par rapport à u). Cette approche a en particulier été utilisée dans [4, 12, 11, 13, 14, 15, 16, 70], et utilise le concept de Γ -limite (voir [28]).

Le résultat suivant est démontré dans [P5] et annoncé dans [P24] :

Théorème 18 (X. B., C. Le Bris, P.-L. Lions, [P5, P24]) *Soit W_0 un potentiel lipschitzien sur $\{x \in \mathbb{R}^3, |x| > R\}$, pour tout $R > 0$, et tel qu'il existe $C \geq 0$ et $a > 0$ tels que $|W_0(x)| \leq \frac{C}{|x|^{3+a}}$. Soient \mathcal{D} un ouvert borné régulier de \mathbb{R}^3 et u un C^∞ -difféomorphisme de \mathcal{D} dans \mathbb{R}^3 . On considère $\mathcal{E}_{\varepsilon,\delta}(u)$ définie par (3.1). Alors*

(i) Si $\varepsilon = \delta$, alors

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \mathcal{E}_{\varepsilon, \delta}(u) = \frac{1}{2|\mathcal{D}|} \int_{\mathcal{D}} \sum_{j \in \ell \setminus \{0\}} W_0(\nabla u(x)j) dx. \quad (3.2)$$

(ii) Si $\varepsilon \ll \delta$, et si $W_0 \in L^1(\mathbb{R}^3)$,

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\frac{\varepsilon}{\delta}\right)^3 \mathcal{E}_{\varepsilon, \delta}(u) = \frac{1}{2|\mathcal{D}|} \left(\int_{\mathbb{R}^3} W_0 \right) \int_{\mathcal{D}} \frac{dx}{|\det(\nabla u(x))|}. \quad (3.3)$$

(iii) Si $\delta \ll \varepsilon$ et si pour tout $p > 0$, $|x|^p W_0(x)$ est borné à l'infini, alors pour tout $p > 0$,

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\frac{\delta}{\varepsilon}\right)^p \mathcal{E}_{\varepsilon, \delta}(u) = 0. \text{ S'il existe } p > 0 \text{ tel que } |x|^p W_0(x) \text{ ait une limite } a \text{ quand } |x|$$

$$\text{tend vers l'infini, alors } \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\frac{\delta}{\varepsilon}\right)^p \mathcal{E}_{\varepsilon, \delta}(u) = \int_{\mathcal{D}} \sum_{j \in \ell \setminus \{0\}} \frac{a}{2|\nabla u(x)j|^p} dx.$$

Il est bien entendu possible de généraliser le résultat ci-dessus au cas d'une dimension quelconque d . Nous renvoyons à [P5] pour les détails correspondant.

Il est également à noter que dans un travail [P10] faisant suite à [P5], nous avons, avec C. Le Bris, affaibli les hypothèses nécessaires sur u , obtenant le même résultat avec :

$$u \in W^{1,p}(\mathcal{D}), \quad \text{pour } p > 3. \quad (3.4)$$

Le nombre 3 intervenant ici est la dimension de l'espace ambiant, et on peut donc généraliser à une dimension quelconque, à ceci près que dans le cas $d = 1$, il suffit en fait que $u \in W^{1,1}(\mathcal{D})$. Autrement dit, l'inégalité dans (3.4) devient large dans ce cas. La propriété (3.4) est en fait minimale (en terme d'espaces de Sobolev), car pour écrire (3.1), il faut au moins que u soit continue.

Remarquons que le cas physiquement le plus raisonnable est le cas (i), où la portée du potentiel est proportionnelle à la distance des particules dans leur état d'équilibre. Dans ce cas, on retrouve précisément une forme d'énergie hyperélastique utilisée dans des modèles de mécanique des milieux continus [26].

De plus, la classe de régularité imposée à W_0 inclut la plupart des potentiels à deux corps utilisés en pratique : Lennard-Jones, Morse, Stillinger-Weber, etc...

Il est également possible de considérer les limites ci-dessus comme les premiers termes d'un développement asymptotique en puissances de ε . En effet, le centre de la démonstration de ce résultat est une formule de Taylor : dans le cas $\varepsilon = \delta$ par exemple, il est clair que $\frac{u(\varepsilon p) - u(\varepsilon q)}{\varepsilon} = \nabla u(\varepsilon p) \cdot (q - p) + o(1)$. L'invariance par translation du réseau ℓ et les hypothèses de régularité sur W_0 permettent alors d'écrire

$$\mathcal{E}_{\varepsilon, \delta}(u) = \frac{1}{2N} \sum_{p \in \varepsilon \ell \cap \mathcal{D}} \sum_{j \in \ell \setminus \{0\}} W_0(\nabla u(\varepsilon p) \cdot j) + o(1),$$

dont le terme dominant peut être identifié comme une somme de Riemann approximant la limite (3.2). On peut donc pousser le développement aux ordres supérieurs, et on trouve alors à l'ordre 1 en ε un terme de surface, et à l'ordre deux un terme volumique faisant intervenir les dérivées secondes de u . Ceci est également précisé dans [P5, P24].

3.1.2 Modèles de type Thomas-Fermi

Toujours dans [P5], nous démontrons l'équivalent du théorème 18 pour le modèle de Thomas-Fermi-von Weizsäcker. Pour cela, nous devons d'abord effectuer une analyse dimensionnelle du modèle pour identifier l'équivalent du paramètre δ de la section précédente. Tous calculs faits, on obtient alors, en notant X_i la position du noyau i , supposé de charge 1, et $\rho \geq 0$ la densité électronique :

$$E_\delta^{\text{TFW}}(\{X_i\}, \rho) = E_0 \left[\int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \sqrt{\rho}|^2 + \int_{\mathbb{R}^3} \rho^{5/3} + \frac{1}{\delta} \left(- \sum_{i=1}^M \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)}{|x - X_i|} dx + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(x)\rho(y)}{|x - y|} dx dy + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|X_i - X_j|} \right) \right]. \quad (3.5)$$

On suppose maintenant que l'ensemble des noyaux $\{X_i\} = \varepsilon \ell \cap \mathcal{D}$ est déformé par un C^∞ -difféomorphisme u . Nous définissons donc

$$\mathcal{E}_{\varepsilon, \delta}^{\text{TFW}}(u) = \frac{1}{N} \inf \left\{ E_\delta^{\text{TFW}}(u(\varepsilon \ell \cap \mathcal{D}), \rho), \quad \rho \geq 0, \quad \sqrt{\rho} \in H^1(\mathbb{R}^3), \quad \int_{\mathbb{R}^3} \rho = N \right\}, \quad (3.6)$$

Théorème 19 (X. B., C. Le Bris, P.-L. Lions, [P5, P24]) *Soit \mathcal{D} un ouvert borné régulier de \mathbb{R}^3 , soit u un C^∞ -difféomorphisme défini sur \mathcal{D} , et soit ℓ un réseau périodique. On suppose que le volume de la cellule unité $Q(\ell)$ de ℓ est normalisé : $|Q(\ell)| = 1$. Considérons l'énergie $\mathcal{E}_{\varepsilon, \delta}(u)$ définie par (3.5)-(3.6). Alors, nous avons :*

(i) *Si $\varepsilon = \delta$, et si $E_0 = \varepsilon^2$, alors*

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \mathcal{E}_{\varepsilon, \delta}(u) = \frac{1}{|\mathcal{D}|} \int_{\mathcal{D}} E^{\text{TFW}}(\nabla u(x) \ell) dx, \quad (3.7)$$

où E^{TFW} est l'énergie TFW renormalisée définie par (1.7)-(1.8)-(1.9).

(ii) *Si $\varepsilon \ll \delta$, et si $E_0 = \varepsilon^2$, alors*

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \mathcal{E}_{\varepsilon, \delta}(u) = \frac{1}{|\mathcal{D}|} \int_{\mathcal{D}} \frac{dx}{|\det(\nabla u(x))|^{2/3}}. \quad (3.8)$$

(iii) *Si $\delta \ll \varepsilon$, et si $E_0 = \delta^2$, alors $\mathcal{E}_{\varepsilon, \delta}(u)$ converge vers une constante indépendante de u . Cette constante peut être identifiée comme l'énergie atomique TFW renormalisée (voir [59]).*

Bien entendu, une analyse identique peut être menée pour le modèle de Thomas-Fermi.

Là encore, le cas physiquement raisonnable est le cas (i), qui permet de retrouver une forme d'énergie hyperélastique utilisée dans des modèles de mécanique [26].

Diverses extensions de la présente section ainsi que de la section précédente sont données dans [P5].

3.2 Le cas stochastique

Toujours en collaboration avec C. Le Bris et P.-L. Lions, nous avons également étudié le problème de changement d'échelles évoqué aux sections précédentes dans un cadre stochastique. Plus précisément, nous avons :

Théorème 20 (X. B., C. Le Bris, P.-L. Lions, [P15]) *Soit W_0 un potentiel lipschitzien sur $\{x \in \mathbb{R}^d, |x| > R\}$, pour tout $R > 0$, tel que $W_0 \in L^1(\{|x| > R\})$. Soient \mathcal{D} un ouvert régulier borné de \mathbb{R}^d et $u \in W^{1,p}(\mathcal{D}, \mathbb{R}^d)$ pour un certain $p > d$, telle que*

$$\exists \alpha > 0 \quad / \quad \forall x, y \in \mathcal{D}, \quad |u(x) - u(y)| \geq \alpha |x - y|. \quad (3.9)$$

On suppose que ℓ est un réseau stationnaire ergodique au sens de (2.8)-(2.9), tel que

$$\mathbb{E} \left[(\#(\ell(\omega) \cap Q))^2 \right] < +\infty, \quad \text{et} \quad \mathbb{E} \left[\sum_{i \in \ell(\omega) \cap Q} \sum_{j \in \ell(\omega) \setminus \{i\}} |W_0(i - j)| \right] < +\infty, \quad (3.10)$$

où bien sûr la notation $\#A$ désigne le cardinal de l'ensemble A et $Q = [0, 1]^d$. Pour tout $\varepsilon > 0$, on définit l'énergie

$$\mathcal{E}_\varepsilon(u) = \frac{1}{2\#(\ell(\omega) \cap \varepsilon^{-1}\mathcal{D})} \sum_{i \in \ell(\omega) \cap \varepsilon^{-1}\mathcal{D}} \sum_{j \in (\ell(\omega) \cap \varepsilon^{-1}\mathcal{D}) \setminus \{i\}} W_0 \left(\frac{u(\varepsilon i) - u(\varepsilon j)}{\varepsilon} \right). \quad (3.11)$$

Alors

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \mathcal{E}_\varepsilon(u) = \frac{1}{2\mathbb{E}(\#(\ell(\omega) \cap Q))} \frac{1}{|\mathcal{D}|} \int_{\mathcal{D}} \mathbb{E} \left(\sum_{i \in \ell(\omega) \cap Q} \sum_{j \in \ell(\omega) \setminus \{i\}} W_0(\nabla u(x)(i - j)) \right) dx \quad (3.12)$$

presque sûrement.

Le cœur de la preuve du résultat ci-dessus est là encore un problème de limite thermodynamique. En effet, tout revient à identifier une partie de la somme double de (3.11) comme une somme du même type que celle apparaissant dans le théorème 13, qui converge, par application du théorème ergodique, vers l'espérance qui apparaît dans (3.12). Le reste de la somme est ensuite identifié comme une somme de Riemann, qui donne l'intégrale sur \mathcal{D} .

3.3 Énergies d'interfaces

Dans l'article [P10], nous avons étudié le même type de changement d'échelles que dans les sections qui précèdent, mais pour modéliser des interfaces entre deux solides. Contrairement à ce qui est fait habituellement dans la littérature (voir [42, 56, 57, 97] et les références qui y sont citées), où le point de départ est un modèle macroscopique dans lequel on fait tendre l'épaisseur de l'interface vers 0, nous avons décidé de partir du niveau microscopique et de modéliser l'interface au niveau atomique, puis de faire tendre

la distance interatomique vers 0, tout en faisant tendre l'épaisseur de l'interface vers 0 d'un point de vue macroscopique (cette épaisseur restant beaucoup plus grande que la distance interatomique).

Nous considérons un domaine $\mathcal{D} \subset \mathbb{R}^d$ ($d = 1, 2, 3$) partitionné en deux sous-domaines \mathcal{D}_1 et \mathcal{D}_2 délimités par une frontière régulière Γ . La donnée macroscopique est la déformation u que l'on suppose régulière (au sens où elle vérifie les hypothèses du théorème 20) dans \mathcal{D}_1 d'une part et dans \mathcal{D}_2 d'autre part, et qui peut avoir un saut à travers l'interface Γ . On désire définir l'énergie du matériau déformé au niveau atomique à l'aide de cette donnée. Pour cela, on admet que chaque atome de X_i de \mathcal{D} est déplacé en $u(X_i)$. Les atomes de l'interface sont déplacés par une fonction w à déterminer.

On suppose que les atomes sont répartis périodiquement selon un réseau ℓ unique, que l'on prend pour simplifier égal à $\varepsilon\mathbb{Z}^d$, où ε , la distance interatomique, est destinée à tendre vers zéro. De plus, l'interface Γ est "épaissie", au sens où elle est supposée de taille $\gamma > 0$. Nous allons étudier la limite

$$\varepsilon \ll \gamma, \quad \varepsilon \longrightarrow 0, \quad \gamma \longrightarrow 0. \quad (3.13)$$

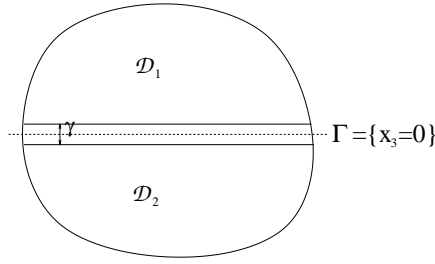
Pour décrire l'énergie de l'ensemble d'atomes constituant le solide, on utilise un potentiel d'interaction $W_1 = W_0$ entre les atomes de \mathcal{D}_1 , un potentiel d'interaction identique $W_2 = W_0$ entre les atomes de \mathcal{D}_2 (on pourrait aisément généraliser au cas de deux potentiels d'interaction distincts $W_1 \neq W_2$), et un potentiel W_{12} dès qu'un atome de Γ_γ est impliqué dans l'interaction :

$$\begin{aligned} E_{\varepsilon, \gamma}(u) &= \frac{1}{2N} \sum_{j \neq k \in \mathbb{Z}^d \cap \frac{\mathcal{D}_1 \cap \Gamma_\gamma^\varepsilon}{\varepsilon}} W_0 \left(\frac{u(\varepsilon k) - u(\varepsilon j)}{\varepsilon} \right) \\ &+ \frac{1}{2N} \sum_{j \neq k \in \mathbb{Z}^d \cap \frac{\mathcal{D}_2 \cap \Gamma_\gamma^\varepsilon}{\varepsilon}} W_0 \left(\frac{u(\varepsilon k) - u(\varepsilon j)}{\varepsilon} \right) \\ &+ \frac{1}{2N} \sum_{j \neq k \in \mathbb{Z}^d \cap \frac{\Gamma_\gamma}{\varepsilon}} W_{12} \left(\frac{u(\varepsilon k) - u(\varepsilon j)}{\varepsilon} \right) \\ &+ \frac{1}{N} \sum_{j \in \mathbb{Z}^d \cap \frac{\Gamma_\gamma}{\varepsilon}} \sum_{k \in \mathbb{Z}^d \cap \frac{\mathcal{D} \cap \Gamma_\gamma^\varepsilon}{\varepsilon}} W_{12} \left(\frac{u(\varepsilon k) - u(\varepsilon j)}{\varepsilon} \right). \end{aligned}$$

Le nombre N vaut $N = \#(\varepsilon\mathbb{Z}^d \cap \mathcal{D}) \approx \frac{|\mathcal{D}|}{\varepsilon^d}$.

Nous supposons W_{12} convexe par rapport à la variable $|x|$. Pour simplifier, nous supposons de plus que $\Gamma = \{x \in \mathcal{D}, \quad x_3 = 0\}$, et donc que $\Gamma_\gamma = \{x \in \mathcal{D}, \quad |x_3| < \frac{\gamma}{2}\}$ (voir figure 3.2).

En raison de la présence du joint en Γ , nous supposons que u sur Γ que dans \mathcal{D}_1 et \mathcal{D}_2 . Elle doit en particulier pouvoir "sauter microscopiquement" à travers Γ (nous définissons précisément ceci dans la formule (3.14)). Nous allons donc supposer que $u \in SBV(\mathcal{D})$, autrement dit que ∇u défini au sens des distributions est une mesure dont la partie Cantor est nulle. On sait qu'alors ∇u s'écrit (voir par exemple [3] pour les détails) $\nabla u = D_a u +$

FIG. 3.2 – Le solide $\mathcal{D} = \mathcal{D}_1 \cup \mathcal{D}_2$ et l'interface épaissie Γ_γ

$(u^+ - u^-)\nu_u \delta_{S_u}$, où $D_a u$ est une fonction L^1 , autrement dit une mesure absolument continue par rapport à la mesure de Lebesgue, S_u est l'ensemble de saut de u , qui est rectifiable et de normale ν_u , et sur lequel u admet une trace de part et d'autre, notées respectivement u^+ et u^- (S_u étant orientée par ν_u). Nous supposons donc en plus de cela que $S_u = \Gamma = \{x_3 = 0\} \cap \mathcal{D}$, donc $\nu_u = e_3$, que le saut de u est de taille γ : $u^+ - u^- = \gamma v$, où v est définie sur Γ , et enfin que $D_a u \in L^p(\mathcal{D})$ avec $p > 3$, de sorte que l'énergie discrète est bien définie. Ainsi,

$$\nabla u = D_a u + \gamma v \delta_\Gamma e_3. \quad (3.14)$$

Notons qu'ici, les données macroscopiques sont $D_a u$ et le saut $v \in L^\infty(\Gamma)$, et que la fonction u définie par (3.14) va servir à définir une déformation microscopique (voir ci-dessous).

Pour simplifier, nous supposons (notons que ce qui suit est généralisable à des cas plus réalistes) qu'un atome interagit seulement avec ses plus proches voisins, et que le potentiel d'interaction dans Γ_γ est celui d'un oscillateur harmonique :

$$W_{12}(x) = \frac{1}{2}(|x| - 1)^2. \quad (3.15)$$

Ainsi, l'énergie s'écrit :

$$\begin{aligned} E_{\varepsilon, \gamma}(u) &= \frac{1}{2N} \sum_{j \neq k \in \mathbb{Z}^d \cap \frac{\mathcal{D}_1 \cap \Gamma_\gamma^\varepsilon}{\varepsilon}} W_0\left(\frac{u(\varepsilon k) - u(\varepsilon j)}{\varepsilon}\right) + \frac{1}{2N} \sum_{j \neq k \in \mathbb{Z}^d \cap \frac{\mathcal{D}_2 \cap \Gamma_\gamma^\varepsilon}{\varepsilon}} W_0\left(\frac{u(\varepsilon k) - u(\varepsilon j)}{\varepsilon}\right) \\ &\quad + I_{\gamma, \varepsilon}(u^+, u^-), \end{aligned} \quad (3.16)$$

où $I_{\gamma, \varepsilon}$ est définie par

$$\begin{aligned} I_{\gamma, \varepsilon}(u^+, u^-) &= \inf \left\{ \frac{1}{N} \sum_{j, k \in \mathbb{Z}^d \cap \frac{1}{\varepsilon} \Gamma_\gamma, |j-k|=1} W_{12}\left(\frac{w(\varepsilon k) - w(\varepsilon j)}{\varepsilon}\right), \quad w \in W^{1,p}(\Gamma_\gamma), \right. \\ &\quad \left. w = u^+ \quad \text{sur} \quad \{x_3 = \frac{\gamma}{2}\}, \quad w = u^- \quad \text{sur} \quad \{x_3 = -\frac{\gamma}{2}\} \right\}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Nous avons supposé ici que dans l'interface épaissie Γ_γ , la déformation inconnue w minimisait l'énergie élastique correspondant au joint. Ceci vient du fait qu'*a priori* on ne connaît

pas u dans Γ_γ , et qu'une façon naturelle de l'exprimer en fonction de u^+ et u^- est d'utiliser (3.17).

Théorème 21 (X. B., C. Le Bris, [P10]) *Nous supposons que \mathcal{D} , Γ , Γ_γ sont définis comme ci-dessus, et que (3.13) est vérifiée. Nous supposons de plus que u vérifie (3.14). Alors l'énergie $E_{\varepsilon,\gamma}$ définie par (3.16)-(3.17) vérifie la propriété suivante à extraction d'une sous-suite près :*

$$\begin{aligned} E_{\varepsilon,\gamma}(u) &= \frac{1}{2|\mathcal{D}|} \int_{\mathcal{D}_1} \sum_{k \in \mathbb{Z}^d \setminus \{0\}} W_0(\nabla u(x)k) + \frac{1}{2|\mathcal{D}|} \int_{\mathcal{D}_2} \sum_{k \in \mathbb{Z}^d \setminus \{0\}} W_0(\nabla u(x)k) \\ &\quad + \frac{\gamma}{|\mathcal{D}|} \int_{\Gamma} W_{12}(v) + o(\gamma). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Le théorème ci-dessus est aussi valable dans le cas d'un joint collé de faible rigidité. Dans un tel cas, le potentiel d'interaction W_{12} est remplacé par un potentiel identique "remis à l'échelle" γ :

$$W_{12}(x) = \frac{1}{\gamma} \tilde{W}_{12}(\gamma(|x| - 1) + 1).$$

Ceci correspond, dans le cas (3.15), à multiplier le potentiel W_{12} par γ . Dans un tel cas, on peut fixer la déformation macroscopique dans $SBV(\mathcal{D})$, avec un saut à travers Γ indépendant de γ . L'hypothèse (3.14) devient donc $\nabla u = D_a u + v \delta_\Gamma e_3$. On a alors convergence de l'énergie vers une énergie similaire à (3.18) :

$$\begin{aligned} E_{\gamma,\varepsilon}(u) &\longrightarrow \frac{1}{2|\mathcal{D}|} \int_{\mathcal{D}_1} \sum_{k \in \mathbb{Z}^d \setminus \{0\}} W_0(\nabla u(x)k) + \frac{1}{2|\mathcal{D}|} \int_{\mathcal{D}_2} \sum_{k \in \mathbb{Z}^d \setminus \{0\}} W_0(\nabla u(x)k) \\ &\quad + \frac{1}{|\mathcal{D}|} \int_{\Gamma} W_{12}(v) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Cette énergie est similaire à celles obtenues dans [42, 56, 57, 97].

3.4 Modèles multi-échelles

Les sections précédentes s'intéressent à des cas où la déformation u est régulière, au sens où à l'échelle atomique, elle varie très peu. Ceci est contenu dans le fait que la régularité imposée à u ne dépend pas de la distance inter-atomique ε . Remarquons ici que même dans la section 3.3, où u n'est pas régulière au sens habituel du terme, cette hypothèse est présente puisque la singularité que l'on autorise a une forme bien précise, et surtout qu'elle est indépendante de ε .

Il arrive cependant dans bien des situations que cette hypothèse ne soit pas valable, et qu'en certains points du domaine de référence \mathcal{D} , la déformation u présente des singularités à l'échelle atomique. Ce le cas par exemple lors d'une initiation de fracture ou de dislocation [92, 98]. Dans un tel cas, les limites décrites ci-dessus ne sont bien entendu plus valables, et l'énergie doit être calculée en utilisant une formule du type (3.1). Pour un échantillon macroscopique de matière, cette somme est toutefois impossible à calculer numériquement.

En revanche, les singularités de déformations sont en général bien localisées, et il est donc naturel de décomposer le domaine \mathcal{D} en deux sous-domaines, dont l'un sera dit *régulier* et noté \mathcal{D}_M , et où la somme (3.1) est bien approximée par (3.2) car u y est régulière, et le deuxième sera dit *singulier* et noté \mathcal{D}_μ , et où l'énergie doit être calculée par une formule du type (3.1) car u n'est pas suffisamment régulière pour que (3.2) soit valable. Bien entendu, on attend de la méthode qu'elle calcule (par adaptativité) la partition de \mathcal{D} en un domaine régulier et un domaine singulier, le deuxième étant de petite taille.

Si beaucoup d'études numériques ont été effectuées sur le sujet [51, 85, 86, 87, 88, 89], il semble qu'il n'existe aucune analyse complète (incluant une analyse théorique et une analyse numérique) d'un tel modèle.^a C'est pourquoi nous avons, avec C. Le Bris et F. Legoll [P13, P14], étudié théoriquement une version 1D et très simplifiée des méthodes utilisées numériquement (voir par exemple [10]).

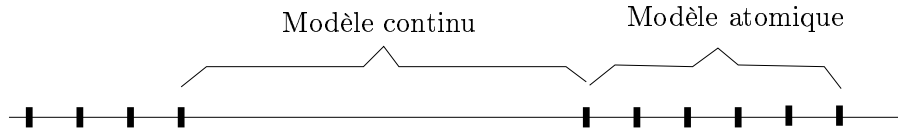


FIG. 3.3 – Partition de \mathcal{D} en une zone régulière \mathcal{D}_M où le modèle de mécanique des milieux continus est utilisé, et une zone singulière où le modèle atomique est utilisé.

Nous supposons, comme dans [P13, P14], que $\mathcal{D} = (0, L)$ et que la déformation $u : \mathcal{D} \rightarrow \mathbb{R}$ vérifie les conditions de Dirichlet $u(0) = 0$, $u(L) = a$, pour un certain $a > 0$. De plus, nous supposons qu'un atome ne peut interagir qu'avec ses plus proches voisins. Nous définissons donc une partition $\mathcal{D} = \mathcal{D}_\mu \cup \mathcal{D}_M$, où \mathcal{D}_μ est un ouvert vérifiant certaines hypothèses techniques (liées à la connexité) que nous passons sous silence (voir [P13, P14]). L'espace fonctionnel que nous utiliserons sera alors :

$$X_c(a, \mathcal{D}_M) = \left\{ \begin{array}{l} u; u|_{\mathcal{D}_M} \text{ est une injection stricte sur } \mathcal{D}_M, u|_{\mathcal{D}_M} \in H^1(\mathcal{D}_M), \\ u|_{\mathcal{D}_\mu} \text{ est une suite finie strictement croissante } (u^i)_{i \in \mathcal{D}_\mu}, \\ u(0) = 0, u(L) = a, u \text{ est continue aux interfaces entre } \mathcal{D}_M \text{ et } \mathcal{D}_\mu. \end{array} \right\}, \quad (3.20)$$

^aRemarquons qu'il est souvent difficile de faire la part entre ce qui relève de la modélisation et ce qui relève de la méthode numérique (certains auteurs considèrent chaque sommet de maillage comme un atome de l'échantillon de matière considéré).

Nous définissons sur $X_c(a, \mathcal{D}_M)$ l'énergie suivante :

$$E_c(u) = \varepsilon \sum_{i, i\varepsilon \in \mathcal{D}_\mu} W\left(\frac{u^{i+1} - u^i}{\varepsilon}\right) + \int_{\mathcal{D}_M} W(u'(x)) dx - \varepsilon \sum_{i, i\varepsilon \in \mathcal{D}_\mu} u^i f(i\varepsilon) - \int_{\mathcal{D}_M} u(x) f(x) dx, \quad (3.21)$$

où $f \in C^0(\mathcal{D})$ est la force extérieure appliquée. Nous considérons le problème de minimisation :

$$E_c(\mathcal{D}_M) = \inf \{E_c(u), u \in X_c(a, \mathcal{D}_M)\}, \quad (3.22)$$

ainsi que

$$\inf_{\mathcal{D}_M} E_c(\mathcal{D}_M). \quad (3.23)$$

Nous démontrons dans [P13, P14] les résultats suivants :

Théorème 22 (X. B., C. Le Bris, F. Legoll, [P13, P14]) *Les problèmes de minimisation (3.21)-(3.22) sont bien posés. De plus, quand ε tend vers 0, la solution de (3.21)-(3.22) est une bonne approximation de la solution atomique (c'est-à-dire la solution de (3.21)-(3.22) avec $\mathcal{D}_M = \emptyset$.)*

Le résultat précédent est cité de façon approximative pour éviter des détails techniques très lourds. Nous renvoyons à [P13, P14] pour plus de précisions, en particulier en ce qui concerne la convergence quand ε tend vers 0. De plus, le résultat ci-dessus est "strictement exact" dans le cas où W est une fonction convexe. Il ne l'est en revanche plus dans le cas contraire. Dans [P14], nous étudions comme exemple d'un potentiel non convexe le potentiel de Lennard-Jones :

$$W(x) = \frac{1}{x^{12}} - \frac{2}{x^6}. \quad (3.24)$$

Dans un tel cas, les résultats ci-dessus ne sont plus exactement vrais, mais une version modifiée de (3.21)-(3.22) permet d'obtenir un résultat similaire. Pour illustrer les difficultés de ce cas précis, citons l'exemple suivant (voir [12] ou [91] pour des résultats similaires) :

Théorème 23 (X. B., C. Le Bris, F. Legoll, [P14]) *On suppose que W est défini par (3.24), et on considère le problème (3.21)-(3.22) avec $\mathcal{D}_M = \emptyset$ avec $f = 0$. Alors, pour ε assez petit, nous avons :*

- Si $a \leq L$, alors (3.21)-(3.22) admet pour unique solution $u^i = i\varepsilon \frac{a}{L}$.
- Si $a > L$, alors il existe un unique couple $(s, s_f) \in \mathbb{R}^2$ tel que

$$1 \leq s \leq 1 + \varepsilon, \quad W'(s) = W'(s_f) \quad \text{and} \quad (L - \varepsilon)s + \varepsilon s_f = a, \quad (3.25)$$

et tout minimiseur de (3.21)-(3.22) vérifie qu'il existe un indice i_μ tel que

$$\forall i \neq i_\mu, \quad \frac{u^{i+1} - u^i}{\varepsilon} = s \quad \text{et} \quad \frac{u^{i_\mu+1} - u^{i_\mu}}{\varepsilon} = s_f. \quad (3.26)$$

De plus, tout u de la forme (3.26) est minimiseur de (3.21)-(3.22).

Ceci indique que lorsque la force f est nulle, tant que le matériau est en compression, le problème admet un unique minimiseur, et le minimiseur est la déformation de gradient constant. En revanche, dès que le matériau est en extension, le problème admet comme minimiseurs des déformations dont le gradient est proche de 1 (valeur s) sauf en un point i_μ , où il est très grand (valeur s_f). Ceci indique une fracture à cet endroit. Le matériau a donc une résistance aux compressions, mais aucune aux extensions, ce qui physiquement n'est pas acceptable. Pire encore, on peut démontrer (encore une fois, nous renvoyons à [P14] pour plus de précisions) que si $\mathcal{D}_M \neq \emptyset$, alors on peut résoudre le problème (3.21)-(3.22), mais les solutions présentent là encore des fractures, qui sont cette fois localisées précisément dans \mathcal{D}_M , autrement dit dans la zone où on espère que u est régulière. Ceci indique (on peut là aussi le démontrer, voir [P14]) que le problème (3.23) est mal posé. C'est pourquoi il est nécessaire de modifier (3.21)-(3.22) pour pouvoir démontrer un résultat similaire au théorème 22.

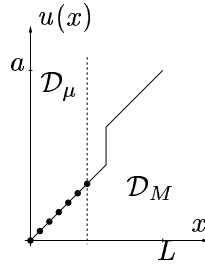


FIG. 3.4 – Un minimiseur du problème (3.22) dans le cas Lennard-Jones.

Il convient cependant de remarquer que si le minimiseur de (3.22) présente nécessairement une fracture dans \mathcal{D}_M , on peut en général construire des minima locaux qui sont, eux, réguliers dans \mathcal{D}_M , et présentent une fracture dans \mathcal{D}_μ . Leur énergie est supérieure à celle du minimiseur global de seulement $O(\varepsilon)$, où ε est la distance interatomique, dans la pratique très faible (environ $10^{-10}m$). De plus, la discrétisation utilisée pour résoudre numériquement le problème dans \mathcal{D}_M impose en général une régularité minimale qui empêche l'apparition d'une fracture (discontinuité de u) dans cette zone. Ces deux remarques impliquent qu'en fait, le résultat ci-dessus n'est valide que pour le problème théorique (3.22), mais que la résolution numérique, si la discrétisation de \mathcal{D}_M n'est pas trop fine, ce qui sera le cas dans la pratique puisqu'on espère que u y est régulière, ne "verra pas" ce phénomène.

En réalité, les remarques ci-dessus, et en particulier le théorème 23, amènent à la conclusion que même le modèle atomique n'est pas raisonnable dans un tel contexte. Comme cela dépend de la forme du potentiel et non de son expression exacte, il semble que la partie du modèle à mettre en cause soit la minimisation : il s'agirait donc soit d'utiliser un modèle dynamique, soit de chercher de faire intervenir (sous une forme ou une autre) la température. Ces aspects seront développés à la section 5.1 du chapitre 5.

Chapitre 4

Condensats de Bose-Einstein

Ce dernier chapitre est consacré à l'étude de certains aspects des condensats de Bose-Einstein, motivée par des expériences réalisées au laboratoire Kastler Brossel (École Normale Supérieure). Nous commençons par décrire très brièvement ce qu'est un condensat dans la section 4.1, ainsi que le modèle mathématique qu'on utilise habituellement pour le décrire. Les sections 4.2 et 4.3 sont consacrés à la présentation de deux des travaux sur le sujet en collaboration avec A. Aftalion et J. Dalibard.

4.1 Modélisation

Dès 1925, Bose et Einstein [33] prédisent que pour un gaz de particules sans interaction, en dessous d'une certaine température critique, une partie macroscopique du gaz en question doit s'accumuler dans l'état quantique d'énergie minimale. À cette époque, aucune expérience ne peut confirmer un tel résultat car aux températures requises, quasiment tous les matériaux sont solides.

Ce n'est qu'en 1995 que le premier condensat est réalisé par l'équipe du JILA (Colorado University) [5], en utilisant un gaz d'atomes de Rubidium piégé par un champ magnétique. Par la suite, plusieurs équipes sont parvenues à obtenir des condensats (celle du MIT, et celle de l'École Normale Supérieure en particulier). En 2001, le prix Nobel de physique est attribué à Cornell, Wiemann et Ketterle pour leurs travaux sur les condensats.

Les propriétés des condensats de Bose-Einstein sont depuis 1995 un sujet d'étude important dans la communauté de physique, tant d'un point de vue expérimental que théorique [19, 29, 35, 84].

Un condensat est objet quantique macroscopique. Il peut être modélisé par une fonction d'onde collective ψ . L'énergie correspondant à l'état ψ , appelée énergie de Gross-Pitaevskii, s'écrit

$$E(\psi) = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\nabla \psi|^2 + \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} V |\psi|^2 + \frac{G}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^4, \quad (4.1)$$

où V est le potentiel de confinement modélisant le piège magnétique, en général harmonique :

$$V(x_1, x_2, x_3) = \omega_1 x_1^2 + \omega_2 x_2^2 + \omega_3 x_3^2. \quad (4.2)$$

D'autres potentiels confinants sont également possibles, comme par exemple un potentiel quartique. Le paramètre G est un paramètre d'interaction donné par les grandeurs physiques du problème. Le nombre de particules étant fixé, la fonction d'onde ψ est normalisée :

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi|^2 = 1. \quad (4.3)$$

On s'intéresse en général à l'état fondamental du système, c'est-à-dire au minimum de l'énergie (4.1), additionnée de certains termes issus de la modélisation du problème considéré, sous la contrainte (4.3).

Dans la section 4.2, nous étudions l'écoulement d'un condensat autour d'un obstacle (en fait un laser), et démontrons qu'à faible vitesse, cet écoulement se fait sans dissipation et sans vortex, c'est-à-dire tourbillon.

Les résultats de la section 4.3 concernent quant à eux des condensats en rotation. Le phénomène étudié est le suivant : contrairement à un fluide ordinaire, lorsqu'un condensat est mis en rotation, son écoulement fait apparaître (pour une vitesse de rotation suffisamment importante) des vortex. Plus la vitesse de rotation est grande, plus le nombre de vortex est grand. Et pour un grand nombre de vortex, ils semblent s'arranger en réseau. Nous avons étudié numériquement et théoriquement ce phénomène, démontrant en particulier que si l'arrangement en réseau produit une bonne approximation de l'énergie minimale, une distortion de ce dernier sur les bords du condensat permet d'améliorer notablement l'approximation.

4.2 Écoulement autour d'un obstacle

Nous nous intéressons dans cette section au problème suivant : lorsqu'un obstacle (qui dans la pratique est un laser) est translaté dans un condensat, si la vitesse de translation est suffisamment faible, la translation se fait sans dissipation, et la fonction d'onde du condensat ne s'annule pas (sauf au bord de l'obstacle), ce qui implique que le condensat n'a pas de vortex. A partir d'une certaine vitesse critique, des vortex sont nucléés à partir de l'obstacle constitué par le laser, créant ainsi une dissipation d'énergie. Ce phénomène a été observé expérimentalement dans [68, 76, 77], puis numériquement dans [2].

D'un point de vue mathématique, on considère le laser comme un cylindre \mathcal{C} de base circulaire de rayon petit, le long de l'axe x_3 . On suppose de plus que la matière du condensat ne pénètre pas dans cet obstacle, donc que la fonction d'onde ψ s'annule dans \mathcal{C} . Le laser est translaté à la vitesse c dans la direction x_1 . De plus, on se place dans le référentiel où le laser est fixe, et on cherche des solutions sous forme d'ondes stationnaire, c'est-à-dire :

$$ic\partial_{x_1}\psi - \frac{1}{2}\Delta\psi + \frac{1}{2}(V - \rho_0)\psi + \frac{G}{2}|\psi|^2\psi = 0, \quad (4.4)$$

où ρ_0 est une constante. Dans un tel régime, on peut distinguer deux régions aux propriétés différentes :

- l'intérieur du condensat, c'est-à-dire la région où $V - \rho_0$ positive et isolée de zéro, et où ψ peut quasiment être supposée indépendante de x_3 ;

- le bord du condensat, où au contraire $V - \rho_0$ est proche de zéro, c'est-à-dire $x_3 \approx \sqrt{\frac{\rho_0}{\omega_3}}$,
et où la densité $|\psi|$ est proche de 0.

Dans [P9], nous nous sommes intéressé aux solutions stationnaires dans chacune de ces deux régions : en effectuant un blow-up pour ramener la taille du laser à la valeur 1, tout revient donc à chercher des solutions de (les détails de ce blow-up peuvent être lus dans [P9]) :

$$-\Delta u + 2ic\partial_x u - (x_3 - |u|^2)u = 0 \quad \text{dans} \quad \Omega = (\mathbb{R}^2 \setminus \overline{B_1}) \times (0, 1). \quad (4.5)$$

Le terme $x_3 u$ correspond au développement de $V - \rho_0$ au bord du condensat. Les conditions de bord sont

$$u = 0 \text{ sur } \{x_3 = 0\} \text{ et } \{r = 1\}, \quad u = \psi_c \text{ sur } \{x_3 = 1\}, \quad (4.6)$$

où ψ_c est la solution du problème 2D correspondant :

$$-\Delta \psi + 2ic\partial_x \psi - (1 - |\psi|^2)\psi = 0 \quad \text{dans} \quad \omega = \mathbb{R}^2 \setminus \overline{B_1}, \quad (4.7)$$

$$\psi = 0 \text{ sur } \{r = 1\}. \quad (4.8)$$

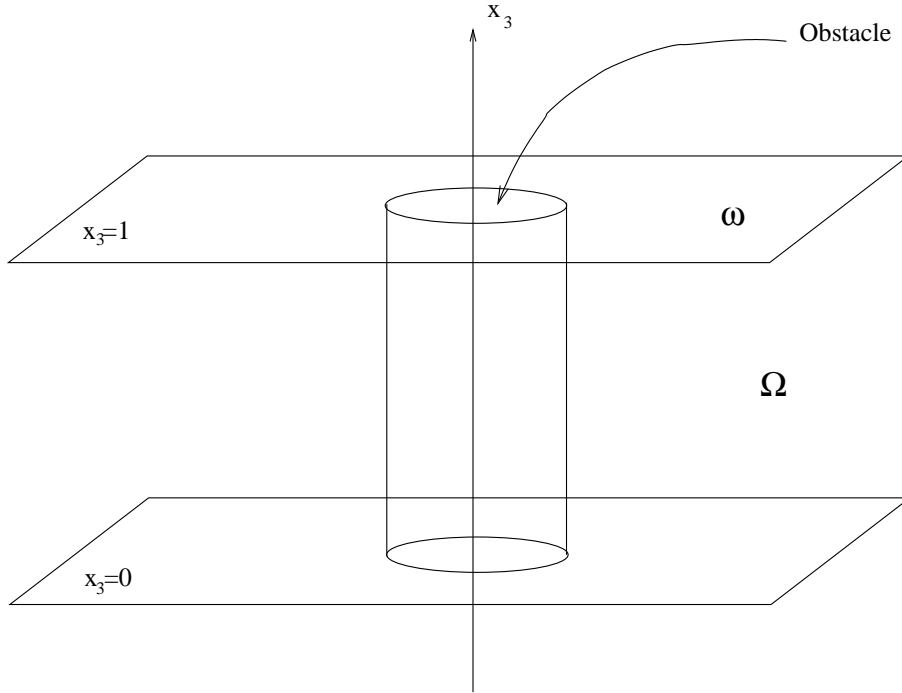


FIG. 4.1 – Le domaine Ω ainsi que le domaine (2D) ω

Dans [40], Frisch, Pomeau et Rica ont utilisé une formulation hydrodynamique de (4.7) avec V constant, ainsi qu'une approximation de type WKB, pour calculer la vitesse critique à partir de laquelle des vortex étaient nucléés. Cependant, la vitesse calculée est proportionnelle à $\sqrt{V - \rho_0}$, et devient donc nulle au bord du condensat. C'est pourquoi nous nous sommes particulièrement intéressé à cette région, démontrant qu'au contraire,

leur approximation n'est plus valable, et qu'il existe tout de même une vitesse critique en dessous de laquelle il n'y a pas de vortex.

Les résultats de [P9] peuvent se résumer comme suit :

Théorème 24 (A. Aftalion, X. B., [P9]) *On suppose ici $c = 0$.*

Le problème (4.7)-(4.8) admet une unique solution réelle positive non triviale ψ_0 . Cette solution est radiale croissante. De plus, si ψ est une solution de (4.7)-(4.8) dans l'espace d'énergie

$$X = \left\{ \psi \in H_{\text{loc}}^1(\omega, \mathbb{C}), \int_{\omega} |\nabla \psi|^2 + (1 - |\psi|^2)^2 < \infty \right\},$$

alors il existe $\alpha \in \mathbb{R}$ tel que $\psi = e^{i\alpha} \psi_0$.

Le problème (4.5)-(4.6) admet une unique solution réelle positive non triviale u_0 . Cette solution est radiale croissante en (x_1, x_2) , et croissante en x_3 . De plus, si u est une solution de (4.5)-(4.6) dans un espace d'énergie renormalisée, alors il existe $\alpha \in \mathbb{R}$ tel que $u = e^{i\alpha} u_0$.

L'espace d'énergie renormalisée qui donne l'unicité (à une phase près) de u est défini précisément dans [P9]. Remarquons que l'énergie naturelle $\int_{\Omega} |\nabla u|^2 + (x_3 - |u|^2)^2$ ne peut pas être finie pour u_0 car $\partial_{x_3} u_0$ ne tend pas vers 0 à l'infini. C'est pourquoi il faut renormaliser l'énergie, essentiellement en divisant u par u_0 (cette méthode a été introduite par P. Mironescu dans [55, 65]).

Ce résultat d'existence et d'unicité est ensuite prolongé à $c > 0$:

Théorème 25 (A. Aftalion, X. B., [P9]) *Il existe $c_0 > 0$ tel que pour tout $c \in (0, c_0)$:*

le problème (4.7)-(4.8) a une solution sans vortex ψ_c , c'est-à-dire $|\psi_c| > 0$ dans ω . De plus, quand c tend vers 0, cette solution ψ_c tend vers ψ_0 dans $L^\infty(\omega)$.

Le problème (4.5)-(4.6) a une solution sans vortex u_c , c'est-à-dire $|u_c| > 0$ dans Ω . De plus, quand c tend vers 0, si la condition de bord supérieur ψ_c dans (4.6) est celle qui tend vers ψ_0 , alors u_c tend vers u_0 dans $L^\infty(\Omega)$.

Un résultat d'existence similaire est démontré dans [44], sans analyse d'existence ou non de vortex.

4.3 Condensats en rotation

Le travail que nous présentons dans cette section est relié à des expériences de rotations de condensats. Lorsqu'un condensat est mis en rotation, si la vitesse de rotation est suffisamment faible, on n'observe pas de différence qualitative notable. En revanche, lorsque la vitesse de rotation atteint une certaine valeur, on observe la création de vortex. Et plus la vitesse augmente, plus le nombre de vortex est grand. Quand ce dernier devient très important, il semble que les vortex forment un réseau hexagonal. Ceci a été observé dans [62] et [1], d'où la figure 4.2 est tirée. Dans le même temps, le condensat s'étend dans la distance transverse à l'axe de rotation (à cause de la force centrifuge). L'étude et la description de ce réseau de vortex sont devenues un sujet très important dans la communauté de physique récemment. Tout d'abord, Ho [47] a calculé l'énergie d'un réseau régulier infini.

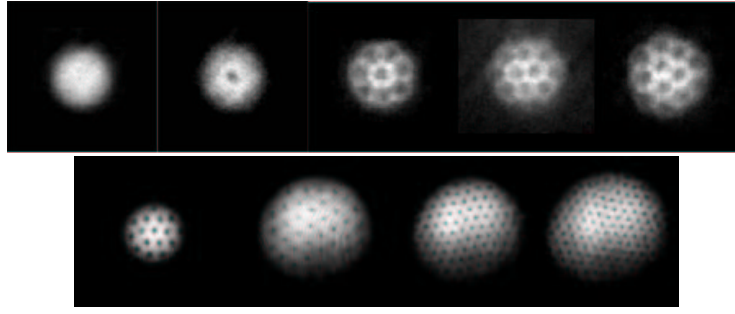


FIG. 4.2 – Photos de condensats en rotation : quand la vitesse de rotation augmente, les vortex forment un réseau hexagonal. La première ligne est tirée de [62], la deuxième de [1]

Par la suite, Fischer et Baym [37], Baym et Pethick [7], Cooper, Komineas et Read [27], Watanabe, Baym and Pethick [95], Sheehy and Radzihovsky [80] ont prolongé et affiné l'analyse dans diverses directions.

Dans ce type d'expérience, le confinement le long de l'axe de rotation, qui est supposé être l'axe de direction x_3 , est beaucoup plus grand que le confinement transverse :

$$\omega_1 = \omega_2 \ll \omega_3.$$

On peut donc avec une bonne précision considérer que le condensat est en fait un objet bi-dimensionnel. De plus, on se place dans le référentiel tournant, et on obtient donc comme énergie :

$$E(\psi) = \int_{\mathbb{R}^2} \frac{1}{2} |\nabla \psi|^2 + \frac{1}{2} |x|^2 |\psi|^2 - \Omega (L_z \psi) \bar{\psi} + \frac{1}{2} G |\psi|^4, \quad (4.9)$$

sous la contrainte de masse $\int_{\mathbb{R}^2} |\psi|^2 = 1$. La constante Ω est la vitesse de rotation du condensat, et $L_z = i(x_2 \partial_{x_1} - x_1 \partial_{x_2})$ est le moment angulaire. On peut grouper ce terme avec le terme d'énergie cinétique pour obtenir le début d'un carré parfait, et on obtient alors :

$$E(\psi) = \int_{\mathbb{R}^2} \frac{1}{2} |\nabla \psi - i\Omega x^\perp \psi|^2 + \frac{1}{2} (1 - \Omega^2) |x|^2 |\psi|^2 + \frac{1}{2} G |\psi|^4. \quad (4.10)$$

Cette énergie n'est bornée inférieurement que si $\Omega < 1$. Le régime de rotation rapide que nous avons étudié correspond donc à $\Omega \xrightarrow{\Omega < 1} 1$. On peut séparer l'énergie (4.10) en deux termes (le premier d'une part et la somme des deux suivants d'autre part). Si on tente de les minimiser séparément, on trouve que les solutions de

$$\inf \left\{ \int_{\mathbb{R}^2} \frac{1}{2} |\nabla \psi - i\Omega x^\perp \psi|^2, \quad \psi \in H^1(\mathbb{R}^2), \quad x\psi \in L^2(\mathbb{R}^2), \quad \int_{\mathbb{R}^2} |\psi|^2 = 1 \right\} \quad (4.11)$$

sont très exactement les fonctions de la forme (voir [61]) :

$$\psi(x) = f(x_1 + ix_2) e^{-\frac{\Omega |x|^2}{2}}, \quad f \text{ analytique.} \quad (4.12)$$

En revanche, si on minimise la deuxième partie de l'énergie, on obtient

$$\inf \left\{ \int_{\mathbb{R}^2} \frac{1}{2} (1 - \Omega^2) |x|^2 |\psi|^2 + \frac{1}{2} G |\psi|^4, \quad \psi \in L^4(\mathbb{R}^2), \quad x\psi \in L^2(\mathbb{R}^2), \quad \int_{\mathbb{R}^2} |\psi|^2 = 1 \right\}, \quad (4.13)$$

dont les solutions sont des “paraboles inversées”, c'est-à-dire des fonctions ψ vérifiant :

$$|\psi(x)|^2 = \frac{2}{\pi R_0^2} \left(1 - \frac{|x|^2}{R_0^2} \right)_+, \quad R_0 = \left(\frac{4G}{\pi(1 - \Omega^2)} \right)^{1/4}. \quad (4.14)$$

La forme (4.14) est incompatible avec (4.12), puisqu'une fonction analytique ne peut pas être à support compact. Il y a donc une compétition entre les deux minimisations.

L'espace défini par (4.12) est de dimension infinie, et on peut donc espérer que minimiser l'énergie totale sur cet espace donne une bonne approximation. De plus, cet espace est le niveau fondamental de l'opérateur $H_\Omega = -(\nabla - i\Omega x^\perp)^2$, et la valeur propre correspondante est Ω . Les autres valeurs propres valent $(k+1)\Omega$, avec $k \in \mathbb{N}$. De plus, l'énergie totale du minimiseur, comme nous le verrons plus loin, varie comme $1 + O(\sqrt{1 - \Omega})$ quand Ω tend vers 1. La contribution des valeurs propres supérieures est donc asymptotiquement négligeable.

Il est donc naturel de chercher à minimiser l'énergie totale sur l'espace (4.12), ou plus exactement sur l'espace suivant, indépendant de Ω :

$$F = \left\{ \psi \in H^1(\mathbb{R}^2), \quad \psi(x) = f(x_1 + ix_2) e^{-\frac{|x|^2}{2}}, \quad f \text{ analytique} \right\}, \quad (4.15)$$

appelé niveau de Landau fondamental (LLL). De fait, si $\psi \in F$, on a les égalités $\int_{\mathbb{R}^2} |\nabla \psi|^2 = \int_{\mathbb{R}^2} r^2 |\psi|^2 = 1 + \int_{\mathbb{R}^2} (L_z \psi) \bar{\psi}$, de sorte que pour un tel ψ , l'énergie (4.10) peut se réécrire :

$$E(\psi) = \Omega + \int_{\mathbb{R}^2} (1 - \Omega) r^2 |\psi|^2 + \frac{G}{2} |\psi|^4, \quad (4.16)$$

dont le minimiseur global (i.e sans la contrainte d'appartenance à l'espace F) est là encore une parabole inversée, qui bien entendu n'est pas dans F . On est donc amené à résoudre le problème suivant :

$$I^{\text{LLL}} = \inf \left\{ \int_{\mathbb{R}^2} (1 - \Omega) r^2 |\psi|^2 + \frac{G}{2} |\psi|^4, \quad \psi \in F, \quad \int_{\mathbb{R}^2} |\psi|^2 = 1 \right\}. \quad (4.17)$$

L'exemple de la parabole inversée donne une borne inférieure pour I^{LLL} :

$$I^{\text{LLL}} \geq \Omega + \frac{2\sqrt{2}}{3} \sqrt{\frac{G(1 - \Omega)}{\pi}}. \quad (4.18)$$

Nous verrons dans la suite que cette valeur minimale n'est vraisemblablement pas atteinte, mais qu'on peut obtenir une borne supérieure identique à ceci près que G sera multiplié

par une constante b provenant d'un phénomène d'homogénéisation (voir théorème 26 ci-dessous).

On peut commencer par résoudre ce problème numériquement, en imposant à ψ d'être dans F , mais avec comme fonction analytique un polynôme de degré fixé. Comme les zéros du polynôme ainsi que la condition de normalisation le définissent exactement, on peut minimiser sur la position des zéros, qui sont des vortex de la fonction d'onde. On obtient alors les résultats présentés dans la figure 4.3. Les zéros semblent répartis selon un réseau

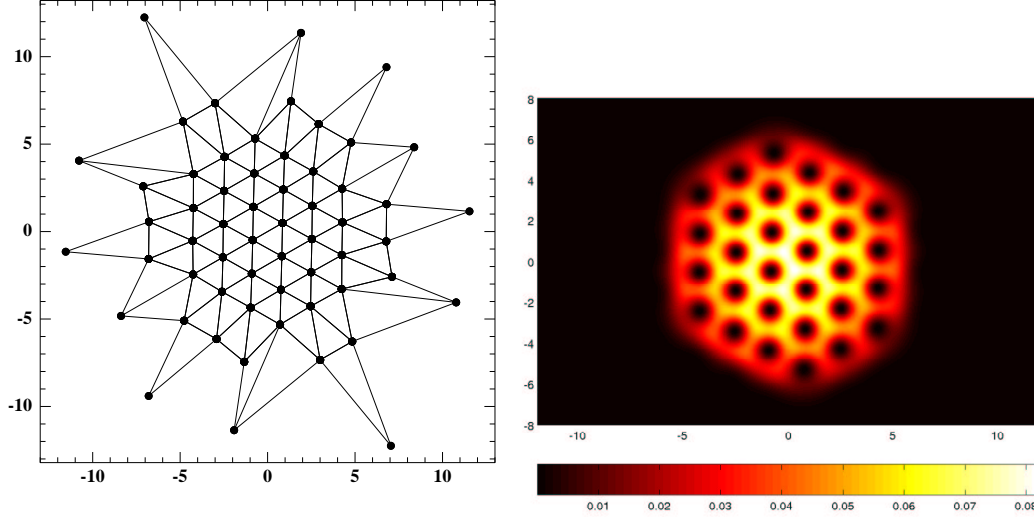


FIG. 4.3 – Un exemple de répartition de zéros (à gauche) et de la densité correspondante, pour $\Omega = 0.999$, $G = 3$ et $n = 52$

hexagonal autour de l'origine, avec une distortion au bord. Sur la courbe de la densité $|\psi|$, on constate que seuls les vortex qui sont en réseaux sont visibles.

Nous démontrons dans [P17] le résultat suivant (annoncé dans [P11]) :

Théorème 26 (A. Aftalion, X. B., J. Dalibard, [P11, P17]) *Soit ℓ un réseau périodique, et soit Q sa cellule unité, de volume $V = |Q| > \pi$. Soit*

$$\psi_R(z) = A_R \prod_{j \in \ell \cap B_R} (z - j) e^{-|z|^2/2} \quad (4.19)$$

avec A_R tel que $\|\psi_R\|_{L^2(\mathbb{R}^2)} = 1$. Alors, quand R tend vers $+\infty$,

$$|\psi_R(z)| \longrightarrow \psi(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\sigma} \eta(z) e^{-|z|^2/(2\sigma^2)} \text{ dans } L^p(\mathbb{R}^2, (1 + |z|^2)dz) \text{ pour tout } p \geq 1, \quad (4.20)$$

où

$$\frac{1}{\sigma^2} = 1 - \frac{\pi}{V} \quad (4.21)$$

et η est une fonction ℓ -périodique qui s'annule en chaque point du réseau ℓ . De plus, η est solution de

$$-\Delta(\ln \eta) = 2\pi\delta_0 - \frac{2\pi}{V} \text{ dans } Q,$$

avec conditions périodiques au bord. De plus, $\lim_{R \rightarrow +\infty} E_{LLL}(\psi_R) = E_{LLL}(\psi)$. Quand σ tend vers l'infini,

$$E(\psi) - \Omega \sim (1 - \Omega)\sigma^2 + \frac{1}{4} \frac{Gb}{\pi\sigma^2} \text{ où } b = \frac{\frac{1}{V} \int |\eta|^4}{\left(\frac{1}{V} \int |\eta|^2\right)^2}. \quad (4.22)$$

Si maintenant on optimise (4.22) par rapport à σ , on trouve $\sigma^4(1 - \Omega) = \frac{1}{4} \frac{Gb}{\pi}$, qui tend bien vers l'infini, et donne une énergie qui vaut

$$E = \Omega + \sqrt{\frac{Gb}{\pi}(1 - \Omega)} + o\left(\sqrt{1 - \Omega}\right).$$

Le scaling est bien similaire à (4.18), mais la constante diffère d'un facteur $\sqrt{8/9b}$. On peut remédier au facteur $\sqrt{8/9}$ en distordant le réseau, comme le montre le théorème 27, mais le facteur b semble structurellement inévitable, et est dû à la présence du réseau ℓ . Il est d'ailleurs possible de montrer, au moins numériquement, que b est minimal pour le réseau hexagonal, et donne $b \approx 1.159$ [50].

Le cas du réseau distordu est plus technique. Sans rentrer dans les détails, notons que si l'on prend comme zéros de la fonction d'onde non plus le réseau ℓ , mais son image par une déformation f , et qu'on minimise sur f dans une classe de déformations adaptée, on obtient :

Théorème 27 (A. Aftalion, X. B., Jean Dalibard, [P11, P17]) *Il existe une suite de fonction d'ondes ψ_Ω dans F telle que quand Ω tend vers 1,*

$$E(\psi_\Omega) - \Omega \sim \frac{2\sqrt{2}}{3} \sqrt{\frac{Gb(1 - \Omega)}{\pi}}.$$

Comme annoncé plus haut, on obtient dans ce cas une meilleure estimation d'énergie que dans le cas du réseau régulier. Cette estimée est identique à (4.18), au facteur $b > 1$ près. Ce facteur est une "trace" du réseau sous-jacent ℓ , qui a disparu dans le procédé de passage à la limite.

Chapitre 5

Perspectives

Ce chapitre présente diverses extensions des chapitres précédents, que nous envisageons d'aborder à plus ou moins long terme. La section 5.1 est consacrée à des problèmes de limite thermodynamique similaires à ceux évoqués dans la section 2.1, mais avec température non nulle ou dans un formalisme dépendant du temps. La section 5.2 concerne un prolongement possible de la section 3.4. Enfin, la section 5.3 concerne le problème de cristallisation en dimension 2, et la dernière section est consacrée à des problèmes liés aux condensats de Bose-Einstein.

5.1 Problèmes de limite thermodynamique

Tous les problèmes de limite thermodynamique que nous avons évoqués dans le chapitre 2 concernent des modèles où la température est supposée nulle, puisqu'on minimise l'énergie. On peut également se poser la question de la limite thermodynamique dans le cas où la température n'est pas nulle. Dans l'esprit de [36], on se place donc dans un domaine borné de \mathbb{R}^3 , par exemple l'ensemble $[-L, L]^3$, avec $L > 0$, et on calcule la fonction de partition de N particules dans ce domaine. Pour le cas d'un potentiel à deux corps W , ceci correspond à calculer, pour une température $T = \frac{1}{\beta}$ fixée, la quantité

$$Z_{N,L,\beta} = \int_{[-L,L]^{3N}} e^{-\frac{\beta}{2} \sum_{i \neq j} W(x_i - x_j)} dx_1 dx_2 \dots dx_N,$$

et la mesure

$$d\mu(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{Z_{N,L,\beta}} e^{-\frac{\beta}{2} \sum_{i \neq j} W(x_i - x_j)} dx_1 dx_2 \dots dx_N. \quad (5.1)$$

Le problème est ensuite de passer à la limite $N \rightarrow +\infty$ en gardant la densité globale $\rho = \frac{N}{L^3}$ fixée. Un résultat analogue a été étudié par Fefferman dans [36] pour le cas du problème à N corps quantique, mais pas à notre connaissance pour les modèles de type Thomas-Fermi, ni pour des interactions à deux corps.

Ce problème est à rapprocher des résultats de la section 2.1.2 : si on pouvait assurer que les positions stochastiques X_i des atomes suivent la loi (5.1), on aurait une première

étape de résolution du problème présent. Nous ne sommes malheureusement pour l'instant pas parvenus à faire le lien entre les hypothèses de la section 2.1.2 et le cadre présent.

Une autre extension possible est d'étudier la version dynamique des modèles en question, et de tenter de passer à la limite thermodynamique. Pour le cas des potentiels à deux corps, ces modèles dynamiques sont simples à écrire (il s'agit de la dynamique de Newton), mais elles semblent moins évidentes pour des modèles de type Thomas-Fermi (voir cependant [32] pour un exemple de modèle de Thomas-Fermi dépendant du temps).

5.2 Modélisation en mécanique discrète

Une conclusion importante de la section 3.4 est que, si le modèle de potentiel à deux corps est valable, alors les états physiquement observés ne sont probablement pas des minima d'énergie. En effet, dans le cas 1d étudié à la section 3.4, les minima d'énergie sous chargement en extension ne sont pas physiquement acceptables. La question se pose de savoir quels états le sont : peut-être faut-il chercher des états stables qui ne sont pas des minima. Dans ce cas, il convient de savoir lesquels. Plusieurs possibilités ont déjà été étudiées dans ce sens (voir par exemple [91]). Une voie possible est d'utiliser des flots de gradient : nous l'explicitons ici sur l'exemple de la section 3.4, mais la méthode est généralisable. On note u le vecteur de déformation des N atomes, c'est-à-dire que l'atome i qui dans la configuration de référence est en $x_i = L \frac{i}{N}$ est dans la configuration déformée en u^i , et on note $\mathcal{E}(u)$ l'énergie correspondante, définie par (3.21) avec $\mathcal{D}_M = \emptyset$. Il est alors clair que la bonne variable pour formuler le problème n'est pas u mais son gradient discret $v^i = \frac{u^{i+1} - u^i}{\varepsilon}$, et le problème (3.21) devient

$$\inf \left\{ \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} W(v^i), \quad v^i > 0, \quad \sum_{i=0}^{N-1} v^i = a \right\}, \quad (5.2)$$

où la contrainte de positivité correspond au fait que u est strictement croissante. Nous avons écrit (5.2) sous forme de minimum global, mais comme nous venons de le remarquer, il semble plus raisonnable de chercher un point critique stable. Une façon de procéder consiste à se fixer $v_0 \in \mathbb{R}^N$ une configuration test pour (5.2), puis à résoudre le problème d'évolution (fictive) suivant :

$$\delta \mathcal{E}'(v_{n+1}) + v_{n+1} - v_n = \theta_n,$$

où δ est un paramètre à fixer, l'énergie \mathcal{E} est celle de (5.2), à savoir $\mathcal{E}(v) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} W(v^i)$, et θ_n est une constante (par rapport à i) choisie pour que la condition au bord soit vérifiée, c'est-à-dire $\sum v_{n+1}^i = a$. La première question est de savoir si ce problème est bien posé, ce qui dépendra bien entendu de δ . Notons qu'il est réinterprétable comme l'équation d'Euler-Lagrange du problème suivant

$$\inf \left\{ \delta \mathcal{E}(v) + \|v - v_n\|^2, \quad v^i > 0, \quad \sum_{i=0}^{N-1} v^i = a \right\}, \quad (5.3)$$

où $\|\cdot\|$ désigne la norme euclidienne.

Une fois résolu ce problème, la question se pose de savoir si la limite $n \rightarrow +\infty$ de v_n existe, ce qui semble être une question non triviale. La limite sera alors un point critique de l'énergie de départ, dont la stabilité reste à étudier. Des discussions avec J. Zimmer, (Université de Bath) en ce sens ont jeté les bases d'une possible collaboration sur le sujet. Toutefois, la méthode esquissée ci-dessus devra probablement être assortie de calculs numériques pour attester de la pertinence physique du résultat obtenu, et pour étudier la dépendance en la donnée initiale. Les références [69] et [78] pourraient servir de point de départ à une telle approche.

Notons pour finir que le problème discret (5.3) peut être interprété comme la discrétisation par différences finies du problème de mécanique des milieux continus associé (qui correspond à la limite $N \rightarrow +\infty$). Il est donc probable que les méthodes que nous utilisons pour résoudre le problème discret permettent d'analyser, au moins partiellement, le problème continu associé, sur lequel on rencontre le même type de difficultés (le minimum global n'est en général pas un état physiquement acceptable).

5.3 Problème de cristallisation en dimension 2

La section 1.4 présente le problème de cristallisation en dimension 1 d'espace pour les modèles de type Thomas-Fermi. Il semble, d'après les résultats numériques de [P21], que ce résultat soit également vrai dans le cas de la dimension 2. De plus, ce problème a été résolu en dimension 2 pour certains modèles de potentiels à deux corps (qui n'incluent cependant pas le modèle de Thomas-Fermi^a, ni le modèle de Thomas-Fermi-von Weizsäcker puisque ce dernier n'est pas à deux corps) par F. Theil [90]. La méthode est essentiellement basée sur un lemme de rigidité dû à G. Friesecke, R. James et S. Müller [38], qui lui n'est pas lié au fait que l'énergie dérive d'un potentiel à deux corps. Il est donc possible qu'une telle méthode soit adaptable à des cas plus généraux. Des discussions avec F. Theil (université de Warwick) sur ce sujet ont confirmé cette idée.

Une autre direction similaire est l'émergence de la périodicité pour les vortex des condensats en rotation. On a là aussi une énergie à minimiser, et on désire démontrer que le minimum est périodique. Cependant, bien qu'explicite, l'énergie de Gross-Pitaevskii en terme des positions des vortex est nettement plus complexe qu'une énergie à deux corps.

5.4 Condensats de Bose-Einstein

5.4.1 Écoulement autour d'un obstacle

Comme l'indique le théorème 25, l'écoulement d'un condensat de Bose-Einstein autour d'un obstacle se fait sans dissipation (car de façon stationnaire) et sans vortex, si la vitesse de déplacement est suffisamment faible. Il ne donne cependant aucune information sur l'existence d'une vitesse critique au-delà de laquelle l'écoulement ne se fait plus de façon

^aRappelons que ce modèle devient un modèle à deux corps en dimension 2

stationnaire. Un tel comportement est probablement vrai, et il est d'ailleurs observé numériquement [2]. Nous envisageons donc, avec A. Aftalion, d'étudier le problème pour une vitesse c plus grande dans cet esprit. Une manière de poser le problème est de démontrer que si c est assez grand, toute solution stationnaire ψ de (4.4) est instable, au sens où la dérivée seconde de l'énergie, c'est-à-dire l'opérateur

$$\varphi \longmapsto -\Delta\varphi + 2ic\partial_{x_1}\varphi + (V - \rho_0)\varphi + \frac{G}{2}(2|\psi|^2\varphi + \psi^2\overline{\varphi})$$

a une valeur propre strictement négative.

Ce type de résultat est d'ailleurs vrai dans le cas sans obstacle, où une onde stationnaire ne peut exister que si $c < \sqrt{2}$ (voir [45]). Cependant, la méthode de démonstration est basée sur des transformations de Fourier, qui nécessitent d'avoir une équation posée sur tout l'espace, ce qui n'est pas le cas ici.

5.4.2 Condensats en rotation

Nous avons mentionné dans la section 4.3 que pour un condensat en rotation, lorsque la vitesse de rotation Ω est petite, on n'observe pas de vortex. Il s'agit là d'observations expérimentales et numériques, mais aucune preuve rigoureuse ne semble exister à ce jour. Il serait donc intéressant de pouvoir démontrer un résultat du type suivant :

si Ω est suffisamment proche de zéro, et si u est un minimum de l'énergie (4.9) sous la contrainte $\int_{\mathbb{R}^2} |\psi|^2 = 1$, alors ψ n'a pas de vortex.

Dans le même esprit, on peut se demander si ceci est aussi vrai pour un point critique quelconque de l'énergie (et pas seulement le minimum). Les méthodes que nous avons utilisées pour démontrer le théorème 25 seront probablement utiles dans ce cadre.

Une autre question importante est de justifier théoriquement le fait que le niveau de Landau fondamental (LLL) est une bonne approximation pour la rotation rapide. Car même si l'on sait démontrer que tout minimum ψ de l'énergie (4.9) sous la contrainte $\int_{\mathbb{R}^2} |\psi|^2 = 1$ est proche du LLL au sens où $\psi - \Pi_{LLL}\psi$ est petit, où Π_{LLL} est le projecteur orthogonal sur le LLL, on ne sait pas démontrer que $\Pi_{LLL}\psi$ est proche d'un *minimiseur* dans le LLL, c'est-à-dire d'une solution de (4.17).

Dans le même ordre d'idée, on peut se demander, et ceci servirait notamment à justifier les calculs numériques présentés dans la section 4.3, si le minimiseur sur les fonctions du LLL qui sont des polynômes de degré n fixé multipliés par une gaussienne est une bonne approximation de la solution de (4.17).

De fait, le problème de rotation rapide pouvait se reformuler comme un problème de limite semi-classique. En particulier, l'espace F défini par (4.15) est en fait un espace de Hilbert. Cette structure très riche permet d'utiliser beaucoup d'outils qui nous faisaient défaut dans [P11, P17]. Par exemple, nous sommes capables de démontrer (voir [P20]) qu'une solution de (4.17) a nécessairement une infinité de zéros. Une collaboration avec A. Aftalion et F. Nier est en cours sur les deux questions évoquées plus haut [P28].

Bibliographie

- [1] J.R. Abo-Shaeer, D. Raman, J.M. Vogels, W. Ketterle, *Observation of Vortex Lattices in Bose-Einstein Condensates*, Science 292, pp 476-479, 2001.
- [2] A. Aftalion, Q. Du & Y. Pomeau, *Dissipative flow and vortex shedding in the Painlevé boundary layer of a Bose Einstein condensate*, Phys. Rev. Lett. 91, 090407, 2003.
- [3] G. Alberti, C. Mantegazza, *A Note on the Theory of SBV functions*, Boll. Un. Mat. Ital. B (7) 11, no. 2, 375–382, 1997.
- [4] R. Alicandro, M. Cicalese, *A General Integral Representation Result for Continuum Limits of Discrete Energies with superlinear growth*, SIAM Journal of Mathematical Analysis 36, (1), pp 1–37, 2004.
- [5] A. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wiemann, E. A. Cornell, *Observation of Bose-Einstein condensation in a dilute atomic vapor*, Science 269, p 198, 1995.
- [6] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid-state physics*, Saunders College Publishing, 1976.
- [7] G. Baym, C. J. Pethick, *Vortex core structure and global properties of rapidly rotating Bose-Einstein condensates*, Phys. Rev. A, 69, 2004.
- [8] R. Benguria & E.H. Lieb, *The most negative ion in the Thomas-Fermi-von-Weizsäcker theory of atoms and molecules.*, J. Phys., B 18, pp 1045-1059, 1985.
- [9] R. Benguria, H. Brezis & E. H. Lieb, *The Thomas-Fermi-von Weizsäcker theory of atoms and molecules*, Comm. Math. Phys., 79, pp 167-180, 1981.
- [10] N. Bernstein, N. Bhate, C. S. Chen, J. Dettmar, K. Hardikar, K. W. Jacobsen, E. Kaxiras, J. Knap, Y. Liao, G. lu, D. Mahajar, R. Miller, J. J. Mortensen, M. Ortiz, R. Philips, C. Picu, D. Rodney, J. Schiotz, V. B. Shenoy, E. B. Tadmor, U. Waghmare, W. Wang, *Quasicontinuum method*, <http://www.qcmethod.com>.
- [11] A. Braides, *Nonlocal variational limits of discrete systems*, Comm. Contemp. Math. 2, pp 285–297, 2000.
- [12] A. Braides, G. Dal Maso, A. Garroni, *Variational formulation of softening phenomena in fracture mechanics : the one-dimensional case*, Arch. Rat. Mech. Anal. 146, pp 23–58, 1999.
- [13] A. Braides, M. S. Gelli, M. Sigalotti, *The passage from nonconvex discrete systems to variational problems in Sobolev spaces : the one-dimensional case*, Proc. Steklov Inst. Math. 236, pp 395–414, 2002.

- [14] A. Braides, M. S. Gelli, *Continuum limits of discrete systems without convexity hypotheses*, Math. Mech. Solids 7, pp 41–66, 2002.
- [15] A. Braides, M. S. Gelli, *Limits of discrete systems with long-range interactions*, Special issue on optimization (Montpellier, 2000). J. Convex Anal. 9, no. 2, pp 363–399, 2002.
- [16] A. Braides, M. S. Gelli, *The passage from discrete to continuous variational problems : a nonlinear homogenization process*, preprint of the Scuola Normale Superiore di Pisa, <http://cvgmt.sns.it/cgi/get.cgi/papers/bragel03/>, 2003.
- [17] V. Bretin, S. Stock, Y. Seurin, J. Dalibard, *Fast Rotation of a Bose-Einstein Condensate*, Phys. Rev. Lett. 92, 050403, 2004.
- [18] H. Brézis, *Semilinear equations in \mathbb{R}^n without condition at infinity*, App. Math. & Opt., 12, pp 271-282, 1984.
- [19] D. Butts, D. Rokhsar, *Predicted signatures of rotating Bose-Einstein condensates*, Nature, 397, p 327, 1999.
- [20] E. Cappelluti, I. Delle Site, *Generalized Thomas-Fermi approach for systems under pressure*, Physica A 303, p 481, 2002.
- [21] E. A. Carter, Y. A. Wang *Orbital-Free Kinetic Energy Density Functional Theory*, in “Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry”, S. D. Schwartz, Ed., Progress in Theoretical Chemistry and Physics, Kluwer, pp 117-84, 2000.
- [22] I. Catto, C. Le Bris & P-L. Lions, *Limite thermodynamique pour des modèles de type Thomas-Fermi*, C. R. Acad. Sci. Paris, t. 322, Série I, p 357-364, 1996.
- [23] I. Catto, C. Le Bris & P-L. Lions, *Mathematical theory of thermodynamic limits : Thomas-Fermi type models*, Oxford University Press, 1998.
- [24] I. Catto et P-L. Lions, *Binding of atoms and stability of molecules in Hartree and Thomas-Fermi type theories*, Parts I, II, III, IV, Comm. Part. Diff. Equ., 17 & 18, 1992 & 1993.
- [25] G. K.-L. Chan, A. J. Cohen, N. C. Handy, *Thomas Fermi Dirac von Weizsäcker models in finite systems*, J. Chem. Phys. 114, pp 631–638.
- [26] P. G. Ciarlet, *Mathematical theory of elasticity*, Studies in Mathematics and Applications, Vol. 20, Elsevier Science Publishers, 1988.
- [27] N. R. Cooper, S. Komineas, N. Read, *Vortex lattices in the lowest Landau level for confined Bose-Einstein condensates*, Phys. Rev. A 70, p 033604, 2004.
- [28] G. Dal Maso, *An introduction to Γ -convergence*, Progress in Nonlinear Differential Equations and their Applications 8. Birkhäuser Boston, Inc., Boston, MA, 1993.
- [29] F. Dalfovo, S. Giorgini, L. Pitaevskii et S. Stringari, *Theory of Bose-Einstein condensation in trapped gases*, Rev. Mod. Phys. 71, p 463, 1999.
- [30] D. M. Deaven, N. Tit, J. R. Morris et K.M. Ho, *Structural optimization of Lennard-Jones clusters by a genetic algorithm*. Chem. Phys. Lett. 256, pp 195-200, 1996.
- [31] I. Delle Site, *Equation of state of compressed matter : a simple statistical model*, Physica A 293, pp 71-82, 2001.

- [32] A. Doms, P.-G. Reinhard et E. Suraud, *Time-dependent Thomas-Fermi approach for electron dynamics in metal clusters*, Phys. Rev. Lett. 80, pp 5520-5523, 1998.
- [33] A. Einstein, *Quantentheorie des einatomigen idealen gases [Quantum theory of ideal monoatomic gases]*, Sitz. Ber. Preuss. Akad. Wiss. 23, p 3, 1925 (republié dans J. Stachel, *The collected papers of Albert Einstein*, Princeton University Press, 1989).
- [34] L. N. Epele, H. Fanchiotti, C. A. García Canal, J. A. Ponciano, *Padé approximant approach to the Thomas-Fermi problem*, Phys. Rev. A 60, pp 280-283, 1999.
L. N. Epele, H. Fanchiotti, C. A. García Canal, and J. A. Ponciano
- [35] D. L. Feder, C. W. Clark, B. I. Schneider, *Vortex stability of interacting Bose-Einstein condensates confined in anisotropic harmonic traps*, Phys. Rev. Lett. 82, p 4956, 1999.
- [36] C. Fefferman, *Thermodynamic limit for a crystal*, Comm. Math. Phys. 98, pp 289-311, 1985.
- [37] U. R. Fischer et G. Baym, *Vortex states of rapidly rotating dilute Bose-Einstein condensates*, Phys. Rev. Lett. 90, p 140402, 2003.
- [38] G. Friesecke, R. James, S. Müller, *Rigorous derivation of nonlinear plate theory and geometric rigidity*, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. I 334, pp. 173-178, 2002.
- [39] G. Friesecke, F. Theil, *Validity and failure of the Cauchy-Born hypothesis in a two-dimensional mass-spring lattice*, J. Nonlinear Sci. 12 pp. 445-478, 2002.
- [40] T. Frisch, Y. Pomeau, et S. Rica, *Transition to dissipation in a model of superflow* Phys. Rev. Lett. 69, p 1644, 1992.
- [41] C. S. Gardner, C. Radin, *The infinite-volume ground state of the Lennard-Jones potential*, J. Stat. Phys., 20, n° 6, pp 719-724, 1979.
- [42] G. Geymonat, F. Krasucki, S. Lenci, *Mathematical analysis of a bonded joint with a soft thin adhesive*, Math. Mech. Solids 4 (2), pp 201-225, 199.
- [43] D. Gilbarg & N.S. Trudinger *Elliptic Partial Differential Equations of Second Order*, 2nd edition, Springer, 1997.
- [44] P. Gravejat, communication privée **A mettre a jour**.
- [45] P. Gravejat, *A non existence result for spersonic travelling waves in Gross-Pitaevskii equation*, Comm. Math. Phys. 243 (1), pp 93-103.
- [46] B. Hartke, *Global geometry optimization of clusters using a growth strategy optimized by a Genetic Algorithm*. Chem. Phys. Lett. 240, pp 560-565, 1995.
- [47] T. L. Ho, *Bose-Einstein Condensates with Large Number of Vortices*, Phys. Rev. Lett. 87, p 060403, 2001.
- [48] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B 136, p 864, 1964.
- [49] Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7ème Edition, Wiley, 1996.
- [50] W. H. Kleiner, L. M. Roth, S. H. Autler, *Bulk Solution of Ginzburg-Landau Equations for Type II Superconductors : Upper Critical Field Region*, Phys. Rev. 133, A1226, 1964.

- [51] J. Knap, M. Ortiz, *An Analysis of the QuasiContinuum Method*, J. Mech. Phys. Solids 49, pp. 1899-1923, 2001.
- [52] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. A 140, p 1133, 1964.
- [53] U. Krengel, *Ergodic theorems*, de Gruyter Studies in Mathematics, vol. 6, de Gruyter, 1985.
- [54] G. F. Kventsel, J. Katriel, *Thomas-Fermi atom in n dimensions*, Phys. Rev. A 24, pp 2299–2301, 1981.
- [55] L. Lassoued, P. Mironescu, *Ginzburg-Landau type energy with discontinuous constraint*, J. d'Analyse, 77 pp 1-26, 1999.
- [56] Ch. Licht, *Comportement asymptotique d'une bande dissipative mince de faible rigidité [Asymptotic behaviour of a thin dissipative layer with low stiffness]*, C. R. Acad. Sci. Paris Sér. I, 317, pp 429–433, 1993.
- [57] Ch. Licht, G. Michaille, *Une modélisation du comportement d'un joint collé élastique [A modelling of elastic adhesively bonding joints]*, C. R. Acad. Sci. Paris Sér. I, 322, pp 295–300, 1996.
- [58] E. H. Lieb, *Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules*, Rev. Modern Phys., 53, 4, pp 603-641.
- [59] E. Lieb, B. Simon, *The Thomas-Fermi theory of atoms, molecules and solids*, Adv. in Maths., 23, 1977, pp 22–116.
- [60] M. Locatelli, F. Schoen, *Fast Global Optimization of Difficult Lennard-Jones Clusters*, Computational Optimization and Applications, 21 (1), pp 55-70, 2002.
- [61] K. Lu, X. B. Pan, *Gauge invariant eigenvalue problems in \mathbb{R}^2 and in \mathbb{R}_+^2* , Trans. Amer. Math. Soc. 352 (3), pp. 1247–1276, 2000.
- [62] K. Madison, F. Chevy, V. Bretin et J. Dalibard, *Vortex Formation in a Stirred Bose-Einstein Condensate*, Phys. Rev. Lett. 84, p 806, 2000.
- [63] C. Maranas, C. Floudas *A global optimization approach for Lennard-Jones microclusters*, J. Chem. Phys., 97 (10), pp 7667-7677, 1992.
- [64] R. Miller, E.B. Tadmor, R. Phillips, M. Ortiz, *Quasicontinuum simulation of fracture at the atomic scale*, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 6, pp. 607-638, 1998.
- [65] P. Mironescu, *Les minimiseurs locaux pour l'équation de Ginzburg-Landau sont à symétrie radiale. (French) [Local minimizers for the Ginzburg-Landau equation are radially symmetric]* C. R. Acad. Sci. Paris Sér. I Math. 323, no. 6, pp 593–598, 1996.
- [66] B.R.A Nijboer, W.J. Ventevogel, *On the configuration of systems of interacting particles with minimum potential energy per particle*, Physica 98A, p 274, 1979.
- [67] B.R.A Nijboer, W.J. Ventevogel, *On the configuration of systems of interacting particles with minimum potential energy per particle*, Physica 99A, p 569, 1979.
- [68] R. Onofrio, C. Raman, J. M. Vogels, J. R. Abo-Shaeer, A. P. Chikkatur et W. Ketterle *Observation of Superfluid Flow in a Bose-Einstein Condensed Gas* Phys. Rev. Lett. 85, pp 2228-2231, 2000.

- [69] C. Ortner, *Continuum Limit of a One-Dimensional Atomistic Energy Based on Local Minimization*, Numerical Analysis Group Research Report NA-05/11, Université d'Oxford, 2005.
<http://web.comlab.ox.ac.uk/oucl/publications/natr/na-05-11.html>
- [70] S. Pagano, R. Paroni, *A simple model for phase transitions : from the discrete to the continuum problem*, Quart. Appl. Math. 61, pp 89–109, 2003.
- [71] I. Porras, A. Moya, *Modified Thomas-Fermi-Dirac approach for the evaluation of atomic ground-state properties*, Phys. Rev. A 59, pp 1859–1864, 1999.
- [72] C. Radin, *Classical ground states in one dimension*, J. Stat. Phys., 35, p 109, 1983.
- [73] C. Radin, *Ground states for soft disks*, J. Stat. Phys., 26, p 365, 1981.
- [74] C. Radin, L. S. Schulmann, *Periodicity of classical ground states*, Phys. Rev. Letters, vol 51, n° 8, pp 621-622, 1983.
- [75] C. Raman, J. R. Abo-Shaeer, J. M. Vogels, K. Xu et W. Ketterle, *Vortex nucleation in a stirred Bose-Einstein condensate* Phys. Rev. Lett. 87, p 210402, 2001.
- [76] C. Raman, M. Köhl, R. Onofrio, D. S. Durfee, C. E. Kuklewicz, Z. Hadzibabic et W. Ketterle, *Evidence for a Critical Velocity in a Bose-Einstein Condensed Gas* Phys. Rev. Lett. 83, pp 2502-2505, 1999.
- [77] C. Raman, R. Onofrio, J. M. Vogels, J. R. Abo-Shaeer et W. Ketterle, *Dissipationless flow and superfluidity in gaseous Bose-Einstein condensates* J. Low Temp Phys. 122, 99-116, 2001.
- [78] M.O. Rieger, J. Zimmer, *Young measure flow as a model for damage*, en préparation.
- [79] M. Senechal, Quasicrystals and geometry, Cambridge University press, 1995.
- [80] D. E. Sheehy, L. Radzihovsky, *Vortices in Spatially Inhomogeneous Superfluids*, cond-mat/0406205, 2004.
- [81] E. Sim, J. Larkin, K. Burke, *Testing the kinetic energy functional : Kinetic energy density as a density functional*, J. Chem. Phys. 118, pp 8140–8148, 2003.
- [82] J.P. Solovej, *Universality in the Thomas-Fermi-von Weizsäcker Model of Atoms and Molecules*, Comm. Math. Phys. 129, 1990, pp 561-598
- [83] L. Spruch, *Pedagogic notes on Thomas-Fermi theory (and on some improvements) : atoms, stars, and the stability of bulk matter*, Rev. Modern Phys. 63, pp 151–209, 1991.
- [84] A. A. Svidzinsky, A. L. Fetter, *Stability of a vortex in a trapped Bose-Einstein condensate*, Phys. Rev. Lett. 84, p 5919, 2000.
- [85] E.B. Tadmor, M. Ortiz, R. Phillips, *QuasiContinuum analysis of defects in solids*, Phil. Mag. A, 73, pp. 1529-1563, 1996.
- [86] E.B. Tadmor, R. Phillips, *Mixed Atomistic and Continuum Models of Deformation in Solids*, Langmuir, 12, pp. 4529-4534, 1996.
- [87] E.B. Tadmor, G.S. Smith, N. Bernstein, E. Kaxiras, *Mixed finite element and atomistic formulation for complex crystals*, Phys. Rev. B 59, pp. 235-245, 1999.

- [88] V.B. Shenoy, R. Miller, E.B. Tadmor, R. Phillips, M. Ortiz, *Quasicontinuum Models of Interfacial Structure and Deformation*, Phys. Rev. Lett. 80, pp. 742-745, 1998.
- [89] V.B. Shenoy, R. Miller, E.B. Tadmor, D. Rodney, R. Phillips, M. Ortiz, *An adaptative finite element approach to atomic-scale mechanics - the QuasiContinuum Method*, J. Mech. Phys. Solids 47, pp. 611-642 1999.
- [90] F. Theil, *Crystallisation in two dimensions*, à paraître dans Comm. Math. Phys.
- [91] L. Truskinovsky, *Fracture as a phase transformation* dans : Contemp. Res. in Mech. and Math. of Materials, Ericksen's symposium, R. Batra et M. Beatty (Ed.), CIMNE, Barcelone, pp 322-332, 1996.
- [92] K.J. Van Vliet, J. Li, T. Zhu, S. Yip, S. Suresh, *Quantifying the early stages of plasticity through nanoscale experiments and simulations*, Phys. Rev. B 67, p 104105, 2003.
- [93] W.J. Ventevogel *On the configuration of a one-dimensional system of interacting particles with minimum potential energy per particle*, Physica 92A, p 343, 1978.
- [94] D.J. Wales, J.P.K. Doye, *Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 Atoms* J. Phys. Chem. A, 101, pp 5111-5116 1997.
- [95] G. Watanabe, G. Baym, C. J. Pethick, *Landau levels and the Thomas-Fermi structure of rapidly rotating Bose-Einstein condensates*, Phys. Rev. Lett. 93, p 190401, 2004.
- [96] G. L. Xue, *Minimum inter-particle distance at global minimizers of Lennard-Jones clusters*, J. Global Optimization 11, pp 83-90, 1997.
- [97] F. Zaittouni, F. Lebon, Ch. Licht, *Étude théorique et numérique du comportement d'un assemblage de plaques [Theoretical study of the behaviour of bonded plates]*, C. R. Mecanique 330, pp 359-364, 2002.
- [98] P. Zhang, P.A. Klein, Y. Huang, H. Gao, P.D. Wu, *Numerical simulation of cohesive fracture by the virtual-internal-bond model*, Computer Modeling in Engineering and Sciences, 3, pp. 263-289, 2002.